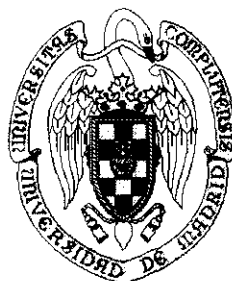


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
Dpto. Química Física I



ESTRUCTURA Y DINÁMICA  
DE LAS  
FASES CONDENSADAS  
DEL  
ETANOL

MIGUEL ÁNGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ  
MADRID, 1999

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
Dpto. Química Física I



x-53-397313-8

**ESTRUCTURA Y DINÁMICA  
DE LAS  
FASES CONDENSADAS  
DEL  
ETANOL**

Memoria que presenta  
**Miguel Ángel González González**  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

**MADRID, Noviembre de 1999**

**Director:**  
**Eduardo Enciso Rodríguez**

# Abstract

This thesis presents a detailed investigation on the structure and dynamics of the condensed phases of ethanol, paying special attention to the study of the glass transition and to the determination of the influence of positional and orientational disorder on glassy dynamics.

The report is organized as follows:

- The first chapter consist on a short introduction to the contents of the thesis.
- The two main techniques employed in this work — Neutron Scattering and Molecular Dynamics simulation — are briefly described in chapter 2.
- In the first part of chapter 3, I introduce the principal features concerning supercooled liquids and glasses, as well as some of the theories and models of the glass transition that have had a bigger influence on this field.

In the second half of that chapter, the results obtained by means of neutron scattering experiments on ethanol are presented. Ethanol can be easily supercooled, thus avoiding crystallization into the monoclinic crystal at the melting point ( $T_m = 159$  K), to form a glass ( $T_g \approx 97$  K). By cooling the liquid at an intermediate rate or annealing the supercooled liquid at around 120 K a plastic crystal is obtained, which shows also a glass transition involving the arrest of rotational motions when it is cooled down below 97 K.

We have studied the structure of all those phases using neutron diffraction. Those experiments confirmed previous results obtained for the stable crystal and the liquid and allowed us to determine the cubic nature of the rotator phase, where molecules are randomly oriented, but translationally ordered in a b.c.c. phase. The inelastic neutron scattering experiments show that the dynamics of the normal glass (completely disordered) and the orientational glass (positionally ordered, orientationally disordered) are very similar: both show the same excess of vibrational modes at frequencies below 5 meV, which are related to the calorimetric anomalies found below 20 K. The pressure dependence of the spectra has also been

studied and we find that the density of vibrational states stiffens with increasing pressure, while  $T_g$  shifts to higher temperatures, being  $dT_g/dP > 10$  K/kbar for the orientational glass.

The whole of those results indicates that the loss of positional order perturbs only slightly the excess of vibrational modes that are already present in the orientational glass and suggests that ethanol can be an ideal material to investigate the dynamic effects brought forward by the loss of long range positional or orientational order.

- In chapter 4 several models of ethanol are tested in computer simulations, exploring in detail the influence of molecular polarizability in the properties studied. The role played by cooperative effects is clearly demonstrated and we show that their inclusion into the force field, either through an effective dipole moment or through an explicit calculation of polarization, is absolutely necessary to be able to reproduce the properties of the liquid.

The polarizable model that we have tested is very simple, as it uses only a single polarizability centre, but it overemphasizes those collective effects, thus giving worse results than the simpler OPLS potential (the latter is an effective pair potential, i. e., it uses an enhanced dipole moment that is constant and independent of the thermodynamic state investigated). This fact indicates that in a molecular liquid of a certain complexity, molecular polarization can not be reproduced in a realistic way employing just one isotropically polarizable site.

Instead, the OPLS model reproduces quite well the properties of ethanol in the whole liquid range explored. This is attributed to the fact that the density does not change too much in the liquid, so the use of the same dipole moment for all the thermodynamic conditions it is not too erroneous in that case. This model gives also acceptable results for the properties of the crystal for the same reason. It seems that it is only when studying the gas or the fluid near critical conditions that the potential overestimates strongly the electrostatic interactions, thus emphasizing too much the ordering of the system. However, more more experimental data are required to confirm this hypothesis.

- In chapter 5, the results obtained from a set of molecular dynamics simulations of the liquid and the glassy phases are presented and compared with experiment. The simulation predicts a glass transition at around 150 K, significantly higher than the experimental value, which is attributed to the high cooling rate employed. However, the structure of the glass and the change in expansivity through the glass transition given by the simulation are in good agreement with experiment.

The study of the dynamic properties confirms also the transition from an ergodic to



a non-ergodic regime around that temperature. The relaxation times for different kind of motions (breaking of hydrogen bonds, translations, rotations) indicate the existence of a divergent behaviour at  $\approx 140 - 160$  K, but unfortunately it is not possible to follow it in detail at lower temperatures, as the relaxation times become several orders of magnitude longer than the time window of the simulation. The self-diffusion coefficient given by the model agrees also very well with that obtained from nuclear magnetic resonance (NMR) results for the liquid, following down to 150 K the same Vögel-Tamman-Fulcher law exhibited by the experimental data. The dynamic structure factor or the density of states also show the same features observed in the neutron scattering spectra, although the agreement in this case is just qualitative.

The slowing down of the dynamics with decreasing temperature and the observed coupling of translational and rotational motions are shown to be related with the increasing difficulty to break the hydrogen bonds and with the freezing of the hydrogen bond network in an arrested configuration at low temperatures. There are some small partial reorientations and atomic jumps that still take place below  $T_g$  and are connected with the experimentally observed  $\beta$ -relaxation. We show that the internal mode of the ethanol molecule (the torsion around the C—O axis) acts as an additional degree of freedom that facilitates those jumps. In addition, the presence of the two conformers originated by that internal torsion — *gauche* and *trans* — seems to act as a source of frustration that increases the glass-forming ability of ethanol and allows possibly for the existence of the plastic phase.

- The dielectric properties of the liquid are discussed in the sixth chapter. We analyse the use of molecular dynamics to interpret the experimental dielectric relaxation function and we study also the single molecule rotations, performing a detailed comparison with NMR data.

The model employed subestimates the static dielectric constant or the relaxation times, but their temperature dependence is well reproduced. The simulation reproduces also the main features observed in the dielectric spectra and we find strong evidence pointing that the processes seen in the simulations of the high temperature liquid correspond to the same processes observed experimentally in the supercooled liquid and glass (i.e.,  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations).

As for the single-molecule rotations, we find that our results are in semiquantitative agreement with the NMR data, indicating that the basic physics of the reorientational motions are well accounted for by the simulation. The anisotropy of the rotations and the influence of the hydrogen-bonding state of the molecule in its motion is analysed. There are many different processes that contribute to

the experimentally observed relaxation, making this one highly non-exponential. Thus, one has to be extremely careful when analysing dielectric spectra in terms of only two or three contributions. This can be a convenient way to analyse the experiment and one can consider the times obtained as an average time corresponding to a distribution of times that are of the same order, but it is unrealistic to try to assign that time to a specific kind of motion, as our results demonstrate that it has many different microscopic contributions.

- In chapter 7, both glassy phases (amorphous and orientational glass) are compared. Data for the monoclinic crystal, which is taken as a reference, are also presented. The simple model used in the simulation is able to predict reasonably well the change with temperature of the lattice constants of both the stable and the plastic crystal. Furthermore, it predicts also the start of the process of melting of the monoclinic crystal at a temperature close to the experimental melting point ( $T_m = 159$  K). The structure of the three phases is well reproduced and their dynamic spectra show the same features observed by inelastic neutron scattering (i.e., the excess of modes in the amorphous and orientational glasses and the resemblance between the spectra of both). The similarity in the behavior of the amorphous and the orientational glass comes from the fact that their local structures are very close. In the latter, as in the disordered system, most of the molecules are taking part in two hydrogen bonds, so forming an extense network. Below  $T_g$  the molecules do not have enough energy to break those bonds, so the only active motions are collective vibrations and molecular librations of small amplitude, like in the amorphous glass. The similarity in the environments and in the kind of interactions among neighbour molecules makes the motions of both phases to be very close, so giving rise to almost the same phenomenology in what respects to the  $\beta$ -relaxation or the excess modes seen in their spectra. Even so, the simulation results indicates that the H-bonds that are formed in the cubic phase are slightly weaker than those formed in the completely disordered phase. Thus, the amplitude of the librations is slightly higher in the former, so explaining the experimental results (slightly stronger  $\beta$ -relaxation in the orientational glass than in the amorphous glass and higher heat capacity in the former between 85 and 85 K). Around  $T_g$ , some of the molecules do have already enough energy to break some of the H-bonds, so they can reorient partially in the cage formed by their neighbours, giving rise to the quasielastic signal observed by neutron scattering. As the viscosity is still quite high to allow a noticeable diffusion, the behavior at those temperatures of the supercooled liquid and the rotator phase continues to be very close. However, if we continue to increase the temperature, the translational degrees of freedom start to be activated, making the structural relaxation times of both systems to

separate. Thus, for temperatures above 110 K the dielectric relaxation time of the supercooled liquid is around an order of magnitude lower than the corresponding time for the plastic crystal, as evidenced by dielectric measurements.

- Finally, the main conclusions of this work are summarized in chapter 8. Additionally, four appendixes have been included where some results concerning mainly the influence in the simulations of several effects are discussed. Thus, we analyse the change in the properties introduced by the deuteration of the material, the effects of the cooling-rate employed and of the finite size of the simulation box and the main differences between the model employed here (where the methyl and the methylene groups are treated as a single center and the molecule is semirigid: the internal torsion around the C—O axis is the only intramolecular motion conserved) and a full flexible atomic model.



# Agradecimientos

A lo largo de los más de cuatro años que han transcurrido desde que comencé este trabajo, he tenido la ocasión de entablar amistad y colaborar con un gran número de personas, sin las cuales esta labor no hubiera llegado a buen puerto. Aunque resultaría demasiado prolijo nombrarlos a todos, sí quiero aprovechar este espacio para darles gracias a todos ellos.

Además, desearía citar particularmente a varias personas que han influido de manera decisiva en la elaboración de esta memoria, bien directamente o bien a través del apoyo que me ha aportado su amistad personal.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Eduardo Enciso su confianza y el esfuerzo que ha puesto en la dirección de esta tesis, venciendo así cualquier dificultad impuesta por la distancia.

También deseo dar las gracias al Dr. F. Javier Bermejo, motor de este proyecto, cuyas críticas y sugerencias han contribuido decisivamente al trabajo aquí presentado y me han permitido entender mejor este campo de la química-física. Y junto a él, debo dar las gracias a todos los miembros de su grupo con los que he colaborado en diversos experimentos: Dawidowski, Rosa, Ricardo, Gabriel y Mónica.

Por supuesto, he de agradecer al Instituto Laue-Langevin, en Grenoble, que me concediera un contrato de formación y pusiera a mi alcance todos los medios necesarios para realizar la investigación aquí presentada. Allí, el Dr. A. J. Dianoux, como jefe del grupo de tiempo de vuelo, y el Dr. M. Bée, como supervisor mío, me acogieron amistosamente y, en especial, quiero agradecer a Marc su disponibilidad para atenderme siempre que lo necesité. También deseo expresar mi gratitud al Dr. H. E. Fischer, que se involucró personalmente desde el primer momento en este proyecto, y al Dr. H. Schober, de gran ayuda en todos los experimentos realizados en los instrumentos de tiempo de vuelo.

Durante los tres años que pasé en Grenoble, hubo mucha gente que contribuyó a hacer de esa estancia una experiencia inolvidable. Aunque no podría citarlos a todos, no quiero dejar de nombrar a Albert y Steph, excelentes compañeros de despacho y, sobre todo amigos, como Alberto, Javier y, especialmente, Claudia, cuya creatividad y constantes preguntas han supuesto una gran fuente de inspiración para mí. Tampoco

quisiera olvidar a los amigos que dejé en Madrid. A Ignacio y Luis, compañeros de promoción y también compañeros de andadura en este largo camino, así como a Noé. Gracias a ellos he mantenido vivos mis lazos con esta Universidad, a pesar del tiempo pasado fuera. Y junto a ellos, quiero dar las gracias a todos los viejos amigos, por haberme acogido con los brazos abiertos cada vez que he “vuelto a casa”.

Y finalmente, deseo expresar mi más profunda gratitud a mi familia, a mis padres y hermanos, a quienes debo todo y a quienes dedico esta tesis.

Si viéramos realmente el Universo,  
tal vez lo entenderíamos.

— Jorge Luis Borges —





# Índice General

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Dispersión de neutrones y dinámica molecular</b>	<b>5</b>
2.1 Dispersión de neutrones . . . . .	6
2.1.1 El neutrón . . . . .	6
2.1.2 Obtención . . . . .	7
2.1.3 Teoría de la dispersión de neutrones . . . . .	8
2.1.4 Funciones de correlación . . . . .	15
2.1.5 Corrección de los datos experimentales . . . . .	18
2.1.6 Aplicaciones científicas . . . . .	18
2.2 Dinámica molecular . . . . .	19
2.2.1 Potenciales pares . . . . .	19
2.2.2 Principios y algoritmos . . . . .	20
2.2.3 Condiciones de contorno periódicas . . . . .	21
2.2.4 Truncado del potencial y fuerzas de largo alcance . . . . .	22
2.2.5 Ligaduras . . . . .	25
2.2.6 Colectivos termodinámicos . . . . .	27
2.2.7 Cálculo de propiedades y errores . . . . .	27
<b>3 Transición vítrea y etanol</b>	<b>33</b>
3.1 Líquidos superenfriados, vidrios y la transición vítrea . . . . .	34
3.1.1 Introducción y aspectos fundamentales . . . . .	34
3.1.2 Teorías y modelos . . . . .	44
3.2 Fases condensadas del etanol: estructura, dinámica y transición vítrea . .	48
3.2.1 Introducción y diagrama de fases . . . . .	48
3.2.2 Estructura . . . . .	49

3.2.3	Dinámica . . . . .	58
3.2.4	Conclusiones . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Modelado del etanol e influencia de la polarización molecular en sus propiedades</b>	<b>67</b>
4.1	Introducción . . . . .	67
4.2	Descripción de los modelos estudiados . . . . .	72
4.2.1	Modelo OPLS (M1) . . . . .	72
4.2.2	Modelo OPLS polarizable (M2) . . . . .	74
4.2.3	Modelo OPLS renormalizado (M3) . . . . .	77
4.2.4	Modelos de referencia (M4 y M5) . . . . .	80
4.3	Detalles computacionales y estados investigados . . . . .	81
4.4	Resultados . . . . .	81
4.4.1	Propiedades termodinámicas . . . . .	81
4.4.2	Estructura y enlace de hidrógeno . . . . .	85
4.4.3	Dinámica . . . . .	90
4.4.4	Cristal y fluido crítico . . . . .	95
4.5	Conclusiones . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Estructura y dinámica del etanol líquido, superenfriado y vítreo</b>	<b>103</b>
5.1	Introducción . . . . .	103
5.2	Detalles de las simulaciones . . . . .	103
5.3	Resultados . . . . .	104
5.3.1	Termodinámica y estructura . . . . .	104
5.3.2	Rotación interna . . . . .	110
5.3.3	Enlaces de hidrógeno . . . . .	113
5.3.4	Dinámica individual . . . . .	118
5.3.5	Dinámica colectiva . . . . .	132
5.4	Conclusiones . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Relajación dieléctrica y reorientación molecular en el etanol líquido</b>	<b>139</b>
6.1	Introducción . . . . .	139
6.2	Precisión estadística y condiciones de contorno . . . . .	141
6.3	Resultados . . . . .	147
6.3.1	Constante dieléctrica estática . . . . .	147
6.3.2	Funciones de correlación dipolar . . . . .	149
6.3.3	Reorientaciones individuales . . . . .	159
6.4	Conclusiones . . . . .	165

<b>7 Comparación de la estructura y dinámica de las fases condensadas</b>	<b>167</b>
7.1 Introducción . . . . .	167
7.2 Detalles computacionales y obtención de las fases . . . . .	168
7.2.1 Cristal monoclinico . . . . .	168
7.2.2 Cristal plástico / Vidrio orientacional . . . . .	170
7.2.3 Líquido superenfriado / Vidrio . . . . .	172
7.2.4 Comparación de las fases . . . . .	172
7.2.5 Influencia de la presión . . . . .	173
7.3 Resultados . . . . .	174
7.3.1 Estructura . . . . .	174
7.3.2 Enlaces de hidrógeno . . . . .	179
7.3.3 Dinámica . . . . .	183
7.3.4 Influencia de la presión . . . . .	196
7.4 Conclusiones . . . . .	200
<b>8 Conclusiones y perspectivas</b>	<b>205</b>
<b>Apéndices</b>	<b>211</b>
<b>A Etanol deuterado e hidrogenado</b>	<b>213</b>
<b>B Ritmo de enfriamiento</b>	<b>217</b>
<b>C Tamaño del sistema</b>	<b>221</b>
<b>D Modelo con todos los átomos</b>	<b>227</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>233</b>



# Índice de Tablas

2.1	Propiedades básicas del neutrón . . . . .	6
4.1	Geometría de la molécula de etanol en el modelo OPLS . . . . .	73
4.2	Parámetros del modelo OPLS para el etanol . . . . .	73
4.3	Parámetros del modelo OPLS-polarizable . . . . .	77
4.4	Resultados termodinámicos de los cinco modelos estudiados . . . . .	82
4.5	Número de enlaces de hidrógeno . . . . .	89
4.6	Coefficientes de autodifusión . . . . .	91
4.7	Tiempos de correlación reorientacional . . . . .	92
4.8	Resultados termodinámicos para el cristal y el fluido crítico . . . . .	97
5.1	Estados simulados y resultados . . . . .	105
5.2	Parámetros de las funciones de correlación de la rotación interna . . . . .	112
5.3	Número de enlaces de hidrógeno por molécula . . . . .	113
5.4	Parámetros de las funciones de correlación del enlace de hidrógeno . . . . .	117
5.5	Tiempos de rotación traslacional y rotacional . . . . .	131
6.1	Propiedades dieléctricas . . . . .	148
7.1	Número de enlaces de hidrógeno en los vidrios amorfo y orientacional . . . . .	179
D.1	Parámetros del modelo OPLS-AA para las vibraciones . . . . .	228
D.2	Parámetros del modelo OPLS-AA para las torsiones . . . . .	228
D.3	Parámetros atómicos del modelo OPLS-AA . . . . .	228
D.4	Resultados termodinámicos de los modelos OPLS-UA y OPLS-AA . . . . .	229



# Índice de Figuras

2.1	Esquema del proceso de dispersión de neutrones . . . . .	9
2.2	Región cinemática accesible mediante dispersión de neutrones . . . . .	10
3.1	Variación del volumen y la energía frente a la temperatura . . . . .	36
3.2	Diagrama de Angell . . . . .	37
3.3	Capacidad calorífica y entropía . . . . .	38
3.4	Procesos de relajación . . . . .	39
3.5	Capacidad calorífica y conductividad térmica a bajas temperaturas . . .	42
3.6	Diagrama de fases del etanol . . . . .	50
3.7	Esquema de las fases del etanol . . . . .	50
3.8	Estructura cristalina del etanol . . . . .	52
3.9	Patrones de difracción de neutrones para las cinco fases . . . . .	54
3.10	Funciones de correlación $D(r)$ . . . . .	54
3.11	Variación del volumen molar con la presión y la temperatura . . . . .	57
3.12	Espectros inelásticos de IN6 . . . . .	60
3.13	Espectros integrados sobre todos los ángulos a $T = 30$ K . . . . .	61
3.14	Espectros integrados sobre todos los ángulos a $T = 105$ K . . . . .	62
3.15	Variación con la presión de los espectros de tiempo de vuelo . . . . .	63
3.16	Variación con la presión de la densidad de estados vibracionales . . . . .	64
4.1	Funciones de distribución radial a 223, 298 y 350 K . . . . .	86
4.2	Máximo del primer pico de $g_{OO}(r)$ y $g_{OH}(r)$ frente a la temperatura . . .	87
4.3	$D(r)$ intermolecular calculada y experimental . . . . .	88
4.4	Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas . . . . .	91
4.5	Función de autocorrelación reorientacional . . . . .	92
4.6	Funciones $g_{OO}(r)$ y $D(r)$ del cristal monoclinico . . . . .	98
4.7	Densidad de estados vibracionales del cristal monoclinico . . . . .	99
4.8	Funciones de distribución radial del fluido crítico . . . . .	100
5.1	Variación de la densidad y la energía con la temperatura . . . . .	106
5.2	$D(r)$ intermolecular para el líquido y el vidrio . . . . .	107

5.3	Funciones de distribución radial parciales . . . . .	108
5.4	Funciones de distribución radial de centros de masas . . . . .	108
5.5	Funciones de correlación orientacional . . . . .	110
5.6	Función de autocorrelación de la rotación interna . . . . .	111
5.7	Histograma de enlaces de hidrógeno . . . . .	115
5.8	Fracción de moléculas con 0, 1 ó 3 enlaces de hidrógeno . . . . .	116
5.9	Función de autocorrelación de los enlaces de hidrógeno . . . . .	117
5.10	Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas . . . . .	118
5.11	Desplazamiento cuadrático medio en escala logarítmica . . . . .	119
5.12	Coefficientes de autodifusión . . . . .	120
5.13	Amplitud del desplazamiento en función de la temperatura . . . . .	121
5.14	Función de autocorrelación de velocidades . . . . .	122
5.15	Densidades de estados vibracionales simulada y experimental . . . . .	122
5.16	Variación con la temperatura de la densidad de estados vibracionales . . . . .	123
5.17	Función de van Hove de partícula única . . . . .	125
5.18	Ejemplos de movimientos individuales . . . . .	126
5.19	Factorización de la función de van Hove . . . . .	127
5.20	Parámetro de no gaussianidad . . . . .	128
5.21	Factor de estructura dinámico simulado y experimental . . . . .	129
5.22	Función de dispersión intermedia de partícula única . . . . .	130
5.23	Función de correlación rotacional . . . . .	132
5.24	Factor de estructura dinámico de los centros de masa . . . . .	133
5.25	Espectro de la corriente longitudinal . . . . .	133
5.26	Momentos de frecuencia reducidos . . . . .	134
5.27	Función de van Hove de partículas distintas . . . . .	135
6.1	Constante dieléctrica estática a 298 K . . . . .	143
6.2	Función de autocorrelación del momento dipolar total . . . . .	143
6.3	Factor de Kirkwood dependiente de la distancia . . . . .	145
6.4	Función de autocorrelación del dipolo total e individual . . . . .	150
6.5	Tiempos de relajación dieléctrica . . . . .	152
6.6	Función dieléctrica . . . . .	156
6.7	Espectro de la función de correlación de los dipolos individuales . . . . .	158
6.8	Funciones de correlación orientacional de los vectores intramoleculares . . . . .	160
6.9	Tiempos de correlación rotacional . . . . .	161
6.10	$C_2(t)$ para el vector OH y dos vectores perpendiculares a él . . . . .	162
6.11	Dependencia con el número de enlaces de hidrógeno de $C_l(t)$ . . . . .	163
7.1	Parámetros de red del cristal monoclinico . . . . .	169



7.2	Lado de la celda unidad del cristal cúbico . . . . .	171
7.3	Densidad de las fases en función de la temperatura . . . . .	173
7.4	Función $D(r)$ intermolecular para todas las fases . . . . .	174
7.5	$g(r)$ de los centros de masas para las tres fases . . . . .	175
7.6	$g_{OO}(r)$ y $g_{OH}(r)$ para las tres fases . . . . .	177
7.7	$G_l^{OH}(r)$ para las tres fases . . . . .	178
7.8	Representación del vidrio orientacional (b.c.c.) . . . . .	180
7.9	Distribución de energías entre pares . . . . .	181
7.10	Tamaño de las cadenas de enlaces de hidrógeno en los dos vidrios . . . . .	183
7.11	Desplazamiento cuadrático medio de las tres fases . . . . .	184
7.12	Desplazamiento cuadrático medio en escala logarítmica . . . . .	186
7.13	Densidades de estados vibracionales de las tres fases . . . . .	187
7.14	Funciones de autocorrelación reorientacional . . . . .	188
7.15	Distribución de frecuencias libracionales del momento dipolar . . . . .	190
7.16	Función de autocorrelación del confórmero <i>trans</i> . . . . .	191
7.17	Factor de estructura dinámico de las tres fases . . . . .	193
7.18	Funciones de dispersión intermedia . . . . .	194
7.19	Función de acoplamiento roto-traslacional . . . . .	196
7.20	Volumen y amplitud de vibración frente a la presión . . . . .	198
7.21	Dependencia de $g_{OO}(r)$ y $g_{OH}(r)$ con la presión . . . . .	198
7.22	Variación de la densidad de estados vibracionales con la presión . . . . .	199
A.1	Función de dispersión intermedia en el etanol hidrogenado y deuterado . . . . .	214
A.2	Densidad de estados vibracionales en el etanol hidrogenado y deuterado . . . . .	215
B.1	Dependencia de la densidad con el ritmo de enfriamiento . . . . .	218
B.2	Dependencia de $g(r)$ con el ritmo de enfriamiento . . . . .	219
B.3	Dependencia de $I_s(Q, t)$ con la historia térmica . . . . .	220
C.1	Funciones de distribución radial en sistemas de distinta talla . . . . .	222
C.2	D.c.m. en sistemas de distinta talla . . . . .	223
C.3	$I_s(Q, t)$ en sistemas de distinta talla . . . . .	224
C.4	Factor de estructura dinámico en sistemas de distinta talla . . . . .	225
D.1	$g(r)$ para los modelos OPLS-AA y OPLS-UA . . . . .	230
D.2	D.c.m. de los modelos OPLS-AA y OPLS-UA . . . . .	231
D.3	Densidad de estados de los modelos OPLS-AA y OPLS-UA . . . . .	232
D.4	Correlación orientacional en los modelos OPLS-AA y OPLS-UA . . . . .	232

# Capítulo 1

## Introducción

La manera más sencilla de clasificar cualquier sustancia según su estado físico, es meterla en uno de los tres “cajones” habituales: gas, líquido o sólido, cada uno de los cuales tiene una significación clara y bien definida. Sin embargo, existen muchos materiales que no pueden catalogarse empleando una división tan simple. Entre ellos, se encuentran los vidrios, que presentan propiedades líquidas (ausencia de orden estructural de largo alcance) y propiedades sólidas (por ej., a causa de su elevada viscosidad no adoptan la forma del recipiente que los contiene).

La fase vítrea no representa un estado estable de la materia y los vidrios tampoco se encuentran en equilibrio. En ellos se siguen produciendo procesos de relajación que dan lugar a propiedades muy particulares (por ej., los procesos de envejecimiento). Esto podría llevarnos a pensar que, en última instancia, esos procesos acabarán llevando las moléculas a alcanzar su configuración más estable, generalmente ordenada. Sin embargo, la lentitud con la que se produce esa relajación estructural, hace que esto suceda en escalas de tiempo que se encuentran completamente fuera de las ventanas de observación experimentales típicas (dependiendo de la temperatura, esa relajación puede producirse en días, años o siglos). Por otra parte, las propiedades de un vidrio dependen, al menos en parte, del modo en que éste se ha formado y de cómo se ha producido la transición vítrea, es decir, de su historia térmica. Si a esto unimos la gran variedad de vidrios de distintos tipos que pueden formarse (desde los más simples, obtenidos en simulaciones de esferas duras o de Lennard-Jones, hasta llegar a los polímeros, pasando por sistemas moleculares, iónicos o metálicos), podemos entender las dificultades encontradas a la hora de elaborar una teoría que describa de manera universal los fenómenos que se dan cuando se enfría un líquido superenfriado y se produce la transición vítrea, así como las propiedades generales de los vidrios. Esta teoría debería dar cuenta de un proceso de no equilibrio, que incluye aspectos cinéticos, pero también termodinámicos; debería, además, ser aplicable a vidrios muy diversos, de modo que debe ser independiente de la

estructura química de éstos y, finalmente, debería ser capaz de describir las propiedades dinámicas en un rango de 10 ó 12 órdenes de magnitud, pues ésta es la variación que la viscosidad o los tiempos de relajación experimentan al pasar desde el líquido al líquido superenfriado y al vidrio.

Entender la transición y el comportamiento vítreos, por lo tanto, no resulta una tarea fácil, sino que supone un reto cuya solución requiere el empleo conjunto de muchos aspectos importantes de la química y la física: síntesis y análisis, uso de distintas técnicas espectroscópicas que permitan cubrir todo el rango de frecuencias en el que se producen los fenómenos de interés y también utilización de las técnicas de simulación por ordenador para poder entender el origen microscópico de esos fenómenos.

Además de estas dificultades, la elaboración de una teoría sobre la transición vítrea choca con el problema planteado por el deficiente grado de conocimiento que todavía tenemos sobre la importancia del papel jugado por el desorden, ya sea estructural o dinámico, en las propiedades vítreas. Precisamente, nuestro objetivo, con este trabajo, ha sido arrojar un poco más de luz sobre ese aspecto, estudiando un sistema, el etanol, que puede obtenerse fácilmente con distintos grados de desorden: cristalino (completamente ordenado), plástico (ordenado traslacionalmente, desordenado orientacionalmente) y vítreo (completamente desordenado). Nuestro estudio se centra en la investigación de la estructura y dinámica microscópicas de estas fases, que han sido exploradas mediante el uso conjunto de la espectroscopía de neutrones y la simulación por ordenador. La utilización combinada de ambas técnicas permite obtener una visión detallada y realista de lo que sucede a un nivel microscópico. Así, la primera nos permite validar los resultados de la simulación, confirmando que estos reproducen las propiedades reales del sistema estudiado y no corresponden a una entelequia, mientras que esta última nos posibilita comprender el origen físico de los resultados experimentales, al permitirnos acceder a magnitudes inaccesibles en el laboratorio e interpretar con mayor detalle los resultados empíricos. Esto resulta especialmente importante en el caso de los líquidos, vidrios u otros sistemas desordenados, pues ese desorden y la complejidad de los procesos involucrados en la respuesta experimental hacen difícil, cuando no imposible, elaborar modelos que permitan analizar los datos obtenidos en el laboratorio, resultando entonces imprescindible recurrir a la simulación para poder entenderlos.

Por lo tanto, la idea principal de este trabajo ha sido la de estudiar las semejanzas y las diferencias que presentan las propiedades de un sistema cuando se prepara con distintos grados de desorden, utilizando la dispersión de neutrones para investigar su estructura y dinámica y la simulación por ordenador para explorar los fenómenos microscópicos subyacentes a la respuesta experimental. En esta memoria se presentan los resultados obtenidos, siguiendo el esquema que se detalla a continuación. En el próximo capítulo se introducen las bases teóricas y los aspectos fundamentales de las dos técnicas

usadas. A continuación, en la primera parte del capítulo 3, se realiza una breve exposición del estado actual de nuestro conocimiento sobre los líquidos superenfriados, los vidrios y la transición vítrea, presentando sus características principales y aquellas teorías y modelos que han contribuido a una mejor comprensión de este campo. En la segunda parte del capítulo se describe el diagrama de fases del etanol a temperaturas bajas, detallando las interesantes consecuencias que, para el estudio de los vidrios, se derivan de su polimorfismo. También se presentan aquí el conjunto de resultados obtenidos mediante la espectroscopía neutrónica. En el capítulo 4 se estudia la forma de modelar el etanol y la influencia de la polarización molecular en las propiedades del sistema simulado. En el siguiente capítulo, se estudia mediante dinámica molecular el comportamiento del etanol líquido y vítreo, comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales ya presentados. A continuación, en el capítulo 6, se exploran los procesos de reorientación molecular en el líquido, tanto individuales como colectivos, analizando en detalle en qué medida los resultados de la simulación reproducen los datos experimentales publicados en la literatura y obtenidos mediante relajación dieléctrica o resonancia magnética nuclear y estudiando qué consecuencias se derivan para la interpretación de esos resultados experimentales. En el capítulo 7 se realiza un estudio simultáneo de todas las fases condensadas del etanol, comparando los resultados obtenidos en la simulación con el experimento y estableciendo el origen de las diferencias y semejanzas en el comportamiento de estas fases. Y en el capítulo 8 se resumen las principales conclusiones de este estudio. Finalmente, se han añadido cuatro apéndices que recogen aspectos que no han podido ser estudiados en detalle o contienen información sobre los posibles efectos que pueden afectar a los resultados obtenidos en las simulaciones.



## Capítulo 2

# Dispersión de neutrones y dinámica molecular

En este capítulo se presentan de forma breve las dos técnicas utilizadas en la realización de este trabajo: la dispersión de neutrones y la dinámica molecular (DM).

La primera, gracias a las particulares características de la sonda utilizada, el neutrón, está especialmente adaptada al estudio de la estructura y dinámica de sólidos y líquidos a un nivel microscópico. El excelente libro de G. L. Squires [1] introduce al lector de forma sencilla y clara sus bases teóricas. Su formalismo es el que se ha seguido en este capítulo a la hora de presentar los conceptos en los que se basa la dispersión de neutrones, pudiendo encontrarse un análisis más detallado en la obra de S. W. Lovesey [2].

Por su parte, la dinámica molecular se encuentra a medio camino entre la teoría y el experimento. Por un lado sirve para comprobar resultados teóricos sobre las propiedades de modelos simples, tales como fluidos de esferas duras o Lennard-Jones, ejerciendo en este caso como un test experimental de la teoría. Por otro, permite modelar sistemas complejos y obtener una información sobre ellos que puede compararse con los resultados experimentales o teóricos, para así determinar de forma independiente la validez del modelo y de las teorías empleadas. Los fundamentos de la DM se describen de forma clara y didáctica en el libro de J. M. Haile [3], mientras que en los textos de Allen y Tildesley [4] y Rapaport [5] se exponen en profundidad las diversas técnicas y algoritmos que pueden utilizarse en las simulaciones por ordenador y, en particular, en la DM.

La dispersión de neutrones y la DM exploran la misma ventana espacio-temporal, de modo que pueden utilizarse de forma complementaria [6]. Así, los resultados experimentales obtenidos mediante la primera pueden emplearse para validar el modelo usado en la simulación, mientras que esta última permite obtener datos que no son accesibles experimentalmente y proporciona una información a nivel microscópico muy útil para el análisis e interpretación de las observaciones empíricas.

A continuación se introducen brevemente los principios básicos de ambas técnicas. Como existen excelentes textos y recopilaciones sobre ellas, tales como los citados arriba, no se entrará en detalle en su estudio y sólo se describirán en mayor profundidad aquellos aspectos más relacionados con el trabajo realizado en el marco de esta tesis. El lector interesado puede ampliar la información presentada aquí consultando las referencias ya aludidas, así como aquellas que se dan a lo largo del presente capítulo.

## 2.1 Dispersión de neutrones

### 2.1.1 El neutrón

El neutrón es una partícula eléctricamente neutra cuyas propiedades básicas, recogidas en la tabla 2.1, le hacen especialmente útil para el estudio de la materia condensada [1].

La energía de un neutrón está directamente ligada a su velocidad:

$$E = \frac{1}{2}m_n v^2. \quad (2.1)$$

Alternativamente, dicha energía puede expresarse en términos de su longitud de onda de de Broglie asociada,  $\lambda = h/(mv)$ , o de la magnitud de su vector de onda,  $k = 2\pi/\lambda$ , siendo el momento del neutrón  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Además, convencionalmente, se dice que un neutrón con una energía  $E$  corresponde a una temperatura  $T$  dada por  $E = k_B T$ , de modo que se tiene la siguiente relación:

$$E = k_B T = \frac{1}{2}m_n v^2 = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}. \quad (2.2)$$

Se utilizan de forma habitual en el campo de la dispersión de neutrones distintas unidades energéticas, por lo que resulta útil resumir las más comunes y sus equivalencias:

$$1 \text{ meV} = 1.6021773 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 0.24185 \cdot 10^{12} \text{ Hz} = 8.06554 \text{ cm}^{-1} = 11.6045 \text{ K}. \quad (2.3)$$

**Tabla 2.1:** Propiedades básicas del neutrón.

Masa, $m_n = 1.008665 \text{ u.m.a.} \doteq 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
Carga $< 2.2 \times 10^{-20} e$
Espín $= 1/2$
Momento magnético, $\mu_n = -1.913 \text{ magnetones nucleares}$
Vida media $= 888 \pm 3 \text{ segundos}$

Además, los neutrones reciben, convencionalmente, distintas apelaciones en función de su energía: neutrones fríos ( $E < 10$  meV), térmicos ( $E \approx 10 - 100$  meV), calientes ( $E > 100$  meV) y epitérmicos ( $E > 1$  eV).

De las propiedades comentadas se deriva la utilidad del neutrón como sonda experimental para el estudio de la materia condensada, que puede resumirse en cuatro puntos:

- La masa del neutrón hace que la longitud de onda asociada a los neutrones térmicos sea del mismo orden que las distancias interatómicas en sólidos y líquidos. Así, por ejemplo, un neutrón correspondiente a una temperatura de 293 K tendrá una energía  $E = 25.3$  meV y una velocidad  $v = 2.2$  km/s, asociada a una longitud de onda  $\lambda = 1.798$  Å. En consecuencia, cuando estos neutrones atraviesen la muestra se producirán efectos de interferencia, los cuales nos proporcionan información sobre la estructura atómica del sistema dispersor.
- Al ser una partícula sin carga, el neutrón puede penetrar profundamente en la materia, siendo dispersado por los núcleos y no por la nube electrónica. Esto hace de la dispersión de neutrones una técnica complementaria a la dispersión de rayos X, siendo paradigmático el caso del hidrógeno, que resulta muy difícil de localizar mediante rayos X al tener un sólo electrón, pero dispersa fuertemente los neutrones.
- La energía de los neutrones térmicos es también del mismo orden que la energía de muchas excitaciones, por ejemplo, fonones, libraciones o vibraciones. Así, cuando un neutrón es dispersado inelásticamente por la creación o aniquilación de una excitación, su energía cambia en una fracción importante respecto a su energía inicial. Por lo tanto, dicho cambio es fácilmente medible, pudiendo obtenerse de este modo información sobre la dinámica de la muestra estudiada.
- Finalmente, al tener un momento magnético, el neutrón puede interactuar con los electrones desapareados de los átomos magnéticos, de modo que puede emplearse la dispersión de neutrones para el estudio de la distribución de espines electrónicos y de las excitaciones magnéticas.

### 2.1.2 Obtención

El principal inconveniente de esta técnica es que, debido a su débil interacción con la materia, se necesitan grandes flujos de neutrones para su uso científico, lo cual requiere de instalaciones grandes y costosas.

Existen dos métodos principales para conseguir los flujos de neutrones necesarios:



- Mediante la fusión de  $^{235}\text{U}$  en un reactor nuclear. El flujo obtenido depende de la potencia térmica y de las características del núcleo del reactor. Actualmente, la mayor fuente europea es el Instituto Laue-Langevin (ILL), un instituto internacional situado en Grenoble (Francia), cuyo reactor de 58.4 MW proporciona un flujo máximo de  $1.5 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- O mediante fuentes de espalación, en las que la colisión de partículas aceleradas, generalmente protones, contra un blanco de elementos pesados, tales como tungsteno o uranio, genera una cascada de partículas, y entre ellas neutrones. Este tipo de fuentes son generalmente pulsadas y permiten obtener flujos muy intensos durante cortos periodos, del orden de varios  $\mu\text{s}$  por pulso. La principal fuente europea de este tipo es ISIS, en Inglaterra, que proporciona un flujo máximo de  $3.7 \times 10^{16} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Los neutrones emitidos por ambos tipos de fuentes tienen energías del orden de varios MeV, de modo que a continuación es necesario reducir sus velocidades y llevarlos a la gama de energías de interés, típicamente entre 1 y 200 meV. Este proceso recibe el nombre de termalización y consiste en hacer pasar los neutrones a través de un moderador que contiene un material adecuado a la temperatura deseada, de modo que por efecto de las colisiones con los núcleos de dicho material los neutrones pierden energía. Ejemplos de materiales utilizados con este propósito son el  $\text{H}_2$  o  $\text{D}_2$  líquido que proporciona neutrones fríos, el agua pesada a temperatura ambiente para obtener neutrones térmicos y el grafito a temperaturas de varios miles de K para conseguir neutrones calientes y epitérmicos.

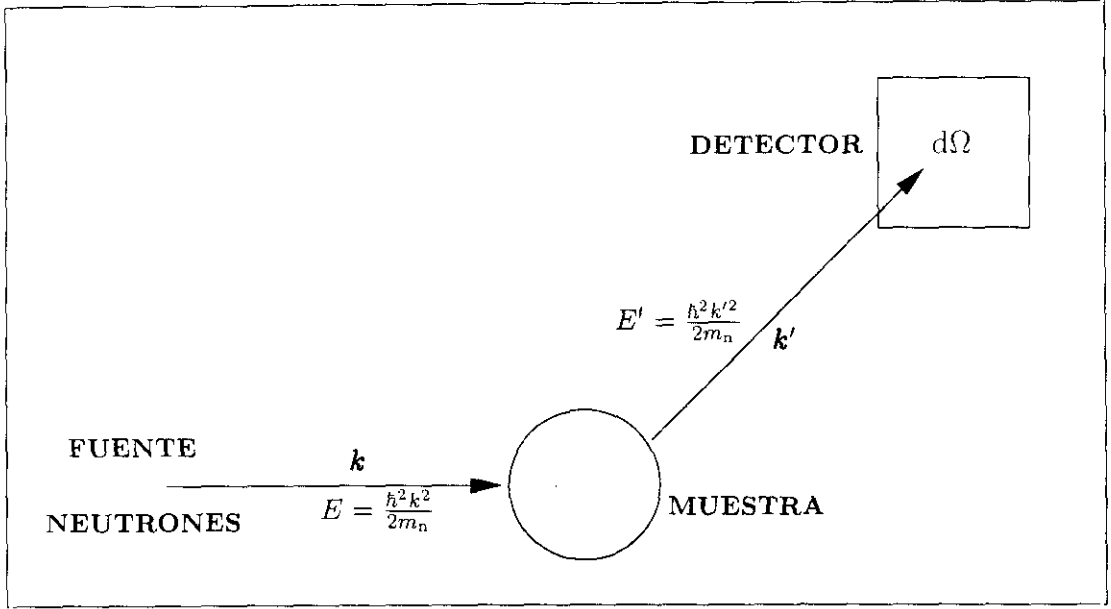
Una vez moderados, los neutrones se extraen mediante guías que llevan los haces a los distintos instrumentos disponibles.

El lector interesado en los detalles técnicos e instrumentales puede consultar la primera parte de la referencia [7], que incluye varios capítulos sobre las fuentes de neutrones y los diversos tipos de instrumentos que pueden utilizarse para aplicar la dispersión de neutrones al estudio de la materia condensada.

### 2.1.3 Teoría de la dispersión de neutrones

La figura 2.1 muestra el problema general: tenemos un flujo incidente tal que llegan  $N$  neutrones por unidad de superficie y unidad de tiempo a la muestra, cuyos núcleos dispersan los neutrones incidentes. En la interacción con la muestra éstos pueden intercambiar momento y energía, de modo que se tiene:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \quad (2.4)$$



**Figura 2.1:** Esquema del proceso de dispersión de neutrones.

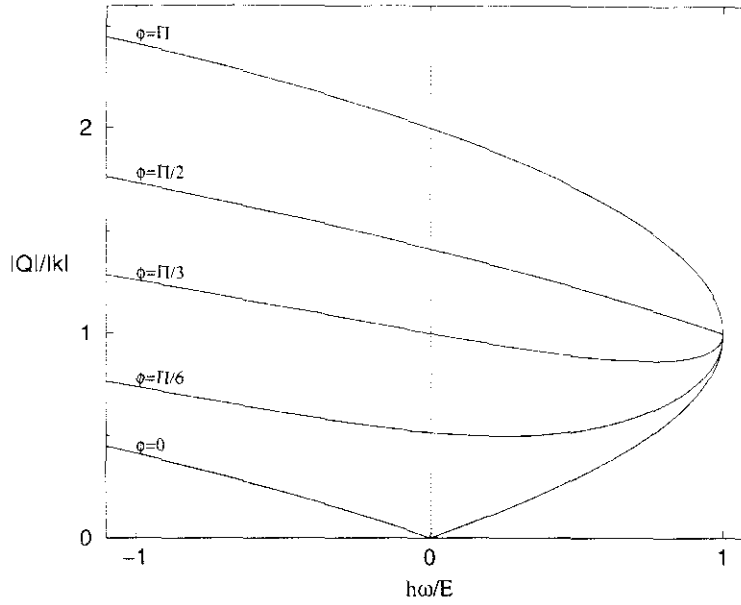
$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k^2 - k'^2), \quad (2.5)$$

donde  $Q$  y  $\hbar\omega$  son el momento y energía transferidos, y  $k$  y  $k'$  el momento de los neutrones antes y después de atravesar la muestra, respectivamente. Finalmente, mediante un detector se mide el número de ellos,  $N'$ , que llega a un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  por unidad de tiempo.

Las leyes de conservación del momento y la energía restringen los valores de  $Q$  y  $\omega$  accesibles simultáneamente, pues:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = E + E' - 2(EE')^{1/2} \cos \phi, \quad (2.6)$$

siendo  $\phi$  el ángulo entre los vectores correspondientes al momento inicial y al final. En la figura 2.2 se muestran las curvas obtenidas en función del momento y energía transferidos para una situación típica de las medidas de tiempo de vuelo, en las que la energía inicial de los neutrones y el ángulo de dispersión son fijos. La parte de la derecha corresponde al proceso de creación de excitaciones, por ej. un fonón, que se asocia con una transferencia de energía positiva, mientras que la parte izquierda corresponde al proceso inverso, en el que el neutrón gana energía al aniquilar una o varias excitaciones de la muestra y  $\omega < 0$ . La figura 2.2 ilustra también algunas de las limitaciones de esta técnica. En primer lugar, la máxima energía que el neutrón puede transferir a la muestra es  $E$ , de modo que el rango de frecuencias accesible está acotado por la energía inicial del neutrón. En la zona de energías negativas, correspondiente a los procesos en los que



**Figura 2.2:** Región cinemática accesible en un experimento de dispersión de neutrones de acuerdo a la ecuación (2.6).

el neutrón gana energía, no existe esa restricción, pero nos vemos limitados en este caso por el principio de balance detallado, que da cuenta del hecho de que los distintos niveles energéticos de la muestra están diferentemente poblados. Este principio, sobre el que se volverá después, resulta particularmente restrictivo a temperaturas bajas.

Volviendo ahora a la figura 2.1, la *sección eficaz diferencial*,  $d\sigma/d\Omega$ , se define como el número de neutrones dispersados dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  dividido por el flujo incidente y  $d\Omega$ , es decir:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N'}{Nd\Omega}. \quad (2.7)$$

La *sección eficaz total*,  $\sigma$ , es el número total de neutrones dispersado por la muestra por segundo dividido por el flujo incidente, de modo que se obtiene integrando  $d\sigma/d\Omega$  sobre todo el espacio.

Finalmente, la *sección eficaz diferencial parcial* o *doble sección eficaz diferencial*,  $d^2\sigma/(d\Omega dE')$ , se define como el número de neutrones dispersado por unidad de tiempo dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  y con energía comprendida entre  $E'$  y  $E' + dE'$  dividido por el flujo incidente.

A continuación se explica cómo se relacionan estas secciones eficaces con propiedades físicas de interés. La dispersión de un haz de neutrones por parte de un núcleo fijo puede expresarse de una forma muy simple. Como la longitud de onda del neutrón es mucho mayor que el rango de las fuerzas nucleares responsables de la dispersión, la onda dispersada será esféricamente simétrica y puede demostrarse que la sección eficaz

diferencial es [1]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2, \quad (2.8)$$

donde  $b$  es la *longitud de dispersión*, la cual es una magnitud que depende de los detalles de la interacción neutrón-núcleo, de modo que es una propiedad característica del núcleo dispersor y de su estado de espín. La falta de una teoría adecuada de las fuerzas nucleares que permita calcular  $b$  teóricamente, obliga a tratar las longitudes de dispersión como parámetros empíricos, existiendo tablas con los valores correspondientes a cada tipo de átomo y estado de espín del sistema conjunto neutrón-núcleo [2, 8]. Las longitudes de dispersión varían erráticamente de un núcleo a otro y no guardan relación con el número o peso atómicos, pudiendo ser completamente diferentes las longitudes de dispersión de dos isótopos, lo cual puede resultar muy útil, como se verá posteriormente.

Cuando en lugar de un núcleo fijo tenemos un sistema de partículas, se ha de considerar la siguiente sección eficaz diferencial,  $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{\lambda \rightarrow \lambda'}$ , que representa la suma de todos los procesos en los que el estado del sistema dispersor cambia de  $\lambda$  a  $\lambda'$  y el del neutrón de  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$ . Sumando sobre todos los valores de  $\mathbf{k}'$  que se encuentran dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  se tiene:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\mathbf{k}' \in d\Omega} W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}', \lambda'}, \quad (2.9)$$

donde  $W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}', \lambda'}$  es el número de transiciones por segundo del estado  $(\mathbf{k}, \lambda)$  al estado  $(\mathbf{k}', \lambda')$  y  $\Phi$  el flujo de neutrones incidente. La regla de oro de Fermi de la mecánica cuántica da:

$$\sum_{\mathbf{k}' \in d\Omega} W_{\mathbf{k}, \lambda \rightarrow \mathbf{k}', \lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\mathbf{k}'} |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2, \quad (2.10)$$

siendo  $\rho_{\mathbf{k}'}$  la densidad de estados finales dispersados en  $d\Omega$  por unidad de energía y  $V$  el potencial de interacción entre el neutrón y la muestra.

Utilizando métodos estándar de la mecánica cuántica para determinar  $\rho_{\mathbf{k}'}$ , obtenemos [1]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2. \quad (2.11)$$

E incorporando la condición de conservación de la energía:

$$E + E_\lambda = E' + E_{\lambda'}, \quad (2.12)$$

---

\*Ignoramos el estado de espín del neutrón, de modo que su estado viene especificado completamente por su vector de onda. Sólo es necesario tener en cuenta el espín en el caso de la dispersión magnética, en la que se utilizan neutrones polarizados y se mide el cambio de estado del espín de los neutrones dispersados.

donde  $E$  y  $E'$  son las energías inicial y final del neutrón, y  $E_\lambda$  y  $E_{\lambda'}$  las energías inicial y final de la muestra, se obtiene la sección eficaz diferencial parcial:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E'). \quad (2.13)$$

Ésta es la fórmula maestra para el cálculo de secciones eficaces para la dispersión nuclear y todas las derivaciones para casos específicos parten de ella. La principal cuestión entonces es, por supuesto, la determinación del potencial de interacción,  $V$ . Éste puede describirse mediante una función delta, pues el potencial nuclear es de muy corto alcance en comparación con la longitud de onda del neutrón, de modo que se adopta el *pseudopotencial de Fermi* [1]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \delta(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

siendo  $b$  la longitud de dispersión antes comentada.

Introduciendo este potencial en la ecuación (2.13) se obtiene:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left| \sum_i b_i \langle \lambda' | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E'), \quad (2.15)$$

donde la suma se hace sobre todos los núcleos de la muestra, siendo  $b_i$  sus respectivas longitudes de dispersión,  $\mathbf{R}_i$  sus posiciones y  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ .

La condición de conservación de la energía puede expresarse también como una integral con respecto al tiempo:

$$\delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{\lambda'} - E_\lambda)t/\hbar] \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.16)$$

donde  $\omega$  viene definida por:

$$\hbar\omega = E - E'. \quad (2.17)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} &= \frac{k'}{k} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \langle \lambda | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}) | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) | \lambda \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E_{\lambda'} - E_\lambda)t/\hbar] \exp(-i\omega t) dt. \end{aligned} \quad (2.18)$$

La sección eficaz que se mide realmente en un experimento se obtiene sumando sobre todos los estados finales posibles por medio de la propiedad de cierre y promediando además sobre los estados iniciales, de modo que se llega a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} =$$

$$= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \sum_{\lambda} p_{\lambda} \times \\ \langle \lambda | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}) \exp(iHt/\hbar) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \exp(-iHt/\hbar) | \lambda \rangle, \quad (2.19)$$

donde  $p_{\lambda}$  es la probabilidad de que el sistema dispersor se encuentre en el estado inicial  $\lambda$ , y  $\exp(-iHt/\hbar)|\lambda\rangle = \exp(-iE_{\lambda}t/\hbar)|\lambda\rangle$ .

Empleando ahora la representación de Heisenberg dependiente del tiempo para el operador  $\mathbf{R}_i(t)$ , definido como:

$$\mathbf{R}_i(t) = \exp(iHt/\hbar) \mathbf{R}_i \exp(-iHt/\hbar), \quad (2.20)$$

obtenemos:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} b_{i'} b_i \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.21)$$

que es la expresión básica para la sección eficaz diferencial parcial para la dispersión nuclear. La conexión con la mecánica clásica es inmediata interpretando  $\mathbf{R}_i(t)$  como las posiciones instantáneas de los núcleos.

Suponiendo que los valores de  $b$  de dos núcleos no están correlacionados, lo cual es válido salvo en casos muy especiales, se llega a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} \overline{(b_{i'} b_i)} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.22)$$

con

$$\begin{aligned} \overline{b_{i'} b_i} &= (\bar{b})^2 & \text{si } i' \neq i, \\ \overline{b_{i'} b_i} &= \bar{b}^2 & \text{si } i' = i, \end{aligned} \quad (2.23)$$

de modo que la sección eficaz diferencial parcial puede expresarse como la suma de una parte **coherente** y otra **incoherente**:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{inc}}, \quad (2.24)$$

siendo

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.25)$$

y

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle \times \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.26)$$

con

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{coh}} &= 4\pi(\bar{b})^2, \\ \sigma_{\text{inc}} &= 4\pi[\overline{(b^2)} - (\bar{b})^2].\end{aligned}\quad (2.27)$$

Así, la contribución incoherente a la sección eficaz diferencial parcial depende solamente de las correlaciones dinámicas del mismo núcleo, mientras que el término coherente contiene las correlaciones entre las posiciones del mismo o distintos núcleos.

El caso más simple se da cuando el sistema dispersor consiste en un único isótopo con espín nuclear cero, en cuyo caso todas las partículas tienen la misma longitud de dispersión y ésta será completamente coherente. Si el sistema está formado por un solo tipo de isótopo con espín nuclear  $I$ , el espín del sistema núcleo-neutrón puede ser  $I + \frac{1}{2}$  ó  $I - \frac{1}{2}$ , y cada uno de estos estados tendrá una longitud de dispersión,  $b^+$  y  $b^-$ , respectivamente. El número de estados con espín  $(I + \frac{1}{2})$  es  $2(I + \frac{1}{2}) + 1 = 2I + 2$ , mientras que el número de estados con espín  $(I - \frac{1}{2})$  es  $2(I - \frac{1}{2}) + 1 = 2I$ . Por tanto, la longitud de dispersión  $b^+$  ocurrirá con una frecuencia:

$$f^+ = \frac{2I + 2}{4I + 2} = \frac{I + 1}{2I + 1}, \quad (2.28)$$

y para  $b^-$ ,

$$f^- = \frac{2I}{4I + 2} = \frac{I}{2I + 1}. \quad (2.29)$$

De ahí:

$$\bar{b} = \frac{1}{2I + 1} [(I + 1)b^+ + Ib^-], \quad (2.30)$$

y

$$\overline{b^2} = \frac{1}{2I + 1} [(I + 1)(b^+)^2 + I(b^-)^2]. \quad (2.31)$$

Si en lugar de un sólo isótopo el sistema está formado por varios isótopos o especies distintas, pueden generalizarse las dos ecuaciones anteriores:

$$\bar{b} = \sum_{\xi} \frac{c_{\xi}}{2I_{\xi} + 1} [(I_{\xi} + 1)b_{\xi}^+ + I_{\xi}b_{\xi}^-], \quad (2.32)$$

$$\overline{b^2} = \sum_{\xi} \frac{c_{\xi}}{2I_{\xi} + 1} [(I_{\xi} + 1)(b_{\xi}^+)^2 + I_{\xi}(b_{\xi}^-)^2], \quad (2.33)$$

donde  $c_{\xi}$  es la abundancia de cada isótopo,  $I_{\xi}$  su espín nuclear y  $b_{\xi}^+$  y  $b_{\xi}^-$  sus longitudes de dispersión correspondientes.

Un ejemplo que ilustra al mismo tiempo la aplicación de las ecuaciones anteriores y la utilidad de la sustitución isotópica es el del hidrógeno y el deuterio. El  $^1\text{H}$  tiene espín  $1/2$  y, en consecuencia, el espín del sistema núcleo-neutrón puede ser  $1$  ó  $0$ . La

longitud de dispersión en el primer caso es 10.85 fm, mientras que en el segundo es -47.50 fm, de modo que  $\sigma_{\text{coh}} = 1.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2$  y  $\sigma_{\text{inc}} = 80.2 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ . Para el  $^2\text{H}$ , el espín del sistema núcleo-neutrón puede ser 3/2 o 1/2, y esos estados tienen una longitud de dispersión de 9.53 y 0.98 fm, respectivamente, lo que da  $\sigma_{\text{coh}} \approx 5.6 \times 10^{-28} \text{ m}^2$  y  $\sigma_{\text{inc}} = 2.0 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ . Como puede verse, la sección eficaz incoherente del  $^1\text{H}$  es muy grande. De hecho,  $\sigma_{\text{inc}}(\text{H})$  es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la sección eficaz total de la mayoría de los isótopos comunes, por lo que en cualquier muestra que contenga hidrógeno, la dispersión estará dominada por éste y será principalmente incoherente. Si estamos interesados en la parte coherente de la dispersión, será necesario utilizar muestras deuteradas, mientras que la deuteración parcial nos permite discriminar el movimiento de diferentes especies o grupos químicos al variar su contribución a la intensidad dispersada.

### 2.1.4 Funciones de correlación

Resulta útil emplear la formulación de van Hove para expresar las ecuaciones (2.25) y (2.26), pues ello permite obtener una idea física de los términos que en ellas aparecen. Se introduce así la *función de dispersión intermedia*,  $I(\mathbf{Q}, t)$ , que se define como:

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i'}(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle, \quad (2.34)$$

donde  $N$  es el número de núcleos que contiene la muestra.

Se obtiene entonces:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ii'} \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.35)$$

A partir de la función intermedia se definen las nuevas funciones  $G(\mathbf{r}, t)$  y  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , que son simplemente las transformadas de Fourier de  $I(\mathbf{Q}, t)$  con respecto a  $\mathbf{Q}$  y a  $t$ , respectivamente:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q}, \quad (2.36)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.37)$$

La primera se conoce con el nombre de *función de correlación de pares dependiente del tiempo*, y  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  es la *función o ley de dispersión*, o también *factor de estructura dinámico*.

De un modo similar se define la *función de dispersión intermedia de partícula única*,

$$I_s(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \rangle. \quad (2.38)$$



Y de forma análoga, la *función de correlación de pares dependiente del tiempo de partícula única*,

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int I_s(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q}, \quad (2.39)$$

y la *función de dispersión incoherente*,

$$S_i(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} I_s(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.40)$$

Por lo tanto,

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} N S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.41)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k'}{k} N S_i(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.42)$$

de modo que el factor de estructura dinámico es proporcional a la sección eficaz medida experimentalmente. Las ecuaciones (2.41) y (2.42) permiten obtener de una forma muy sencilla el factor de estructura dinámico, que es una propiedad intrínseca del sistema, a partir de la doble sección eficaz diferencial, que depende de la interacción neutrón-núcleo. Ésta es la gran ventaja de la dispersión de neutrones frente a otras técnicas, donde la relación entre la señal medida y la función de dispersión es mucho menos directa.

Desarrollando ahora la ecuación (2.36) tenemos:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \int \langle \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{i'}(0)] \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] \rangle d\mathbf{r}', \quad (2.43)$$

mientras que para la función de partícula única:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \int \langle \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i(0)] \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] \rangle d\mathbf{r}'. \quad (2.44)$$

La forma clásica de  $G(\mathbf{r}, t)$  se obtiene ignorando que los operadores  $\mathbf{R}_{i'}(0)$  y  $\mathbf{R}_i(t)$  no conmutan. Se tiene entonces:

$$G^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_{i'}(0)] \rangle. \quad (2.45)$$

$G^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t)$  da, por tanto, la probabilidad de encontrar una partícula dentro del volumen  $d\mathbf{r}$  en la posición  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$ , dado que hay una partícula cualquiera en el origen a tiempo  $t = 0$ . De forma similar se define:

$$G_s^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_i(0)] \rangle, \quad (2.46)$$

y  $G_s^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t)$  es la probabilidad de encontrar una partícula dentro del volumen  $d\mathbf{r}$  en la posición  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$ , dado que esa misma partícula se encontraba en el origen a tiempo  $t = 0$ . Estas dos funciones cumplen:

$$\begin{aligned}\int G_s^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= 1, \\ \int G^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= N.\end{aligned}\quad (2.47)$$

Y para  $t = 0$ :

$$\begin{aligned}G_s^{\text{cl}}(\mathbf{r}, 0) &= \delta(\mathbf{r}), \\ G^{\text{cl}}(\mathbf{r}, 0) &= \delta(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (2.48)$$

siendo  $g(\mathbf{r})$  la *función de distribución de pares estática*, la cual da la densidad media de partículas con respecto a cualquier partícula tomada como origen.

También resulta útil introducir el *operador densidad*, definido como:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)], \quad (2.49)$$

o en el espacio recíproco,

$$\rho_{\mathbf{Q}}(t) = \sum_i \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)], \quad (2.50)$$

con lo cual,

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{Q}}(0) \rho_{-\mathbf{Q}}(t) \rangle, \quad (2.51)$$

y

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r}'. \quad (2.52)$$

De las propiedades del operador densidad se deducen diversas propiedades de las funciones  $I(\mathbf{Q}, t)$ ,  $G(\mathbf{r}, t)$  y  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  [1], entre las que es especialmente importante el *principio de balance detallado*:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) S(-\mathbf{Q}, -\omega), \quad (2.53)$$

donde  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , con  $\omega > 0$ , representa el proceso en el que el neutrón pierde energía en el proceso de dispersión y el sistema pasa de un estado inicial  $\lambda$  a otro  $\lambda'$  cuya energía es  $E_\lambda + \hbar\omega$ , mientras que  $S(-\mathbf{Q}, -\omega)$  representa el proceso inverso en el que el neutrón gana energía. El factor  $\exp(\hbar\omega/k_B T)$  simplemente da cuenta del hecho de que

la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado de mayor energía es menor que la probabilidad de encontrarle en el de menor energía.

Cuando se utiliza la aproximación clásica para la función de correlación de pares dependiente del tiempo se tiene que  $G^{\text{cl}}(\mathbf{r}, t)$  es una función real y par en  $\mathbf{r}$  y  $t$ , de modo que:

$$S^{\text{cl}}(\mathbf{Q}, \omega) = S^{\text{cl}}(-\mathbf{Q}, -\omega), \quad (2.54)$$

es decir, se viola el principio de balance detallado. Sin embargo, siempre que nos encontremos en el límite clásico, pueden aplicarse correcciones semiclásicas a los factores de estructura dinámicos calculados clásicamente, del tipo [9]:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right) \times S^{\text{cl}}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (2.55)$$

### 2.1.5 Corrección de los datos experimentales

El desarrollo presentado en las secciones previas, en el que se relaciona la sección eficaz medida experimentalmente con el factor de estructura dinámico y, a su vez, con las fluctuaciones del operador densidad, corresponde a una situación ideal que no se da en la realidad.

En la práctica, al realizar un experimento tenemos que tener siempre en cuenta que hay numerosos factores que afectan a la sección eficaz que medimos, siendo necesario corregirlos antes de relacionar ésta con  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Entre ellos están la resolución finita de los instrumentos empleados, el ruido de fondo, la atenuación del haz incidente de neutrones al atravesar la muestra debido a los procesos de absorción y de autoapantallamiento, la dispersión de la celda que contiene la muestra o de las paredes del criostato o el horno si se utiliza alguno de ellos, los procesos multifonónicos o la dispersión múltiple. Siempre debe intentarse optimizarse el experimento para que estos efectos sean despreciables o, al menos, tengan la menor importancia posible. Sin embargo, esto no siempre es factible, siendo entonces necesario aplicar las correcciones adecuadas a los datos obtenidos. El procedimiento a seguir para analizar y corregir datos de difracción o medidas inelásticas de líquidos simples se describe de forma clara y completa en la referencia [10].

### 2.1.6 Aplicaciones científicas

Como ya se dijo en la introducción de este capítulo, la dispersión de neutrones es una técnica especialmente adaptada al estudio de la materia condensada. En las referencias allí citadas se muestra cómo extender estos conceptos teóricos al estudio de sistemas reales relativamente sencillos, como por ejemplo, cristales perfectos, líquidos monoatómicos o cristales magnéticos [1, 2]. Puede obtenerse una visión más amplia del

enorme campo de estudios cubierto por esta técnica consultando la referencia [7], que contiene varias recopilaciones sobre el uso de los neutrones para investigar la estructura y dinámica de cristales, líquidos, coloides, compuestos intercalados, cristales líquidos, polímeros o sistemas biológicos, entre otros. Y en la ref. [11] se muestra como combinar la radiación de sincrotrón y la dispersión de neutrones con este mismo propósito.

En lo que se refiere al estudio de líquidos y vidrios, de particular relevancia aquí, resultan especialmente interesantes las referencias [9, 10, 12, 13, 14], que sirven de introducción a la teoría del estado líquido e incluyen diversas secciones sobre el uso de los neutrones en este campo. Más específicamente, en las referencias [15] y [16] se analiza en detalle cómo emplear la difracción de neutrones para estudiar la estructura de líquidos moleculares y materiales amorfos, respectivamente, mientras que el libro de M. Bée muestra como utilizar la dispersión cuasielástica de neutrones para investigar la difusión traslacional y rotacional en un líquido, así como los movimientos reorientacionales de las moléculas en los cristales plásticos [17].

## 2.2 Dinámica molecular

La simulación por ordenador permite modelar fluidos y sólidos a un nivel microscópico, dando de este modo una visión a escala molecular de muchos procesos físicos [18].

Básicamente, existen dos métodos distintos de simulación [4]: el de Monte Carlo (MC) y el de la dinámica molecular (DM). En el primero se generan aleatoriamente un gran número de configuraciones pertenecientes a un determinado colectivo estadístico, y las propiedades de equilibrio del sistema estudiado se calculan promediando las expresiones adecuadas de la termodinámica estadística sobre las configuraciones obtenidas. Por su parte, en la DM se hace uso de las ecuaciones clásicas de movimiento para generar la trayectoria en el espacio fásico de un sistema de  $N$  partículas, a partir de la cual pueden evaluarse las propiedades estáticas y dinámicas de dicho sistema.

A continuación se resumen los principios de la DM, así como las técnicas y algoritmos utilizados en las simulaciones realizadas en el presente trabajo.

### 2.2.1 Potenciales pares

La energía potencial de un sistema de partículas que interaccionan entre sí depende de la posición de todas las partículas y debe expresarse como una suma de contribuciones individuales (si hay campos externos), dobles, triples, etc.

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots \quad (2.56)$$

Sin embargo, en muchos casos, un potencial simple que únicamente considere interacciones aditivas entre pares de partículas puede dar cuenta de la mayoría de los efectos observados experimentalmente, de modo que el efecto medio de las contribuciones de muchos cuerpos puede incorporarse en un potencial entre pares efectivo. Por ejemplo, en una fase condensada, una molécula polar se orientará preferentemente de modo que su momento dipolar se encuentre en la misma dirección que el campo producido por sus moléculas vecinas, esto es, la polarizabilidad producirá en promedio un aumento del momento dipolar. Este efecto puede introducirse en un potencial entre pares utilizando un momento dipolar aumentado con respecto al de la molécula aislada, obteniéndose así un potencial efectivo que incorpora el efecto promediado de las interacciones de tres o más cuerpos. De esta manera puede desarrollarse un potencial entre pares de partículas de carácter empírico para simular un sistema real. Naturalmente, este modelo efectivo nunca podrá incorporar las fluctuaciones espaciales y temporales de los efectos de muchas partículas, de modo que la exactitud de esta aproximación debe evaluarse a partir de sus resultados, siendo algunas propiedades mucho más sensibles a la forma de potencial empleada que otras [19]. Este aspecto se tratará más detalladamente en el próximo capítulo.

## 2.2.2 Principios y algoritmos

Los principios de la DM son extremadamente sencillos, pues ésta consiste simplemente en seguir la evolución temporal de un sistema compuesto por varios cientos o miles de partículas solucionando numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento. Para ello se comienza con una configuración inicial, que puede obtenerse colocando las partículas en los nodos de una red cristalina o de forma aleatoria en una configuración desordenada y asignando a cada una de ellas una velocidad aleatoria, y, a continuación, se evalúa cual es la fuerza que actúa sobre cada una de ellas, utilizando alguna forma de potencial que represente adecuadamente las interacciones entre partículas. Las posiciones de todas las partículas pueden integrarse entonces sobre un determinado intervalo de tiempo, obteniendo así una nueva configuración sobre la que se repite este proceso, calculando las nuevas fuerzas y actualizando otra vez las posiciones. Este procedimiento se repite varios cientos de miles o millones de pasos, hasta que se obtiene una trayectoria del sistema en el espacio fásico lo suficientemente larga como para calcular con la precisión deseada las propiedades de interés.

Existen muchos métodos numéricos que pueden utilizarse para resolver las ecuaciones de movimiento, pero todos ellos se basan en diferencias finitas y resuelven dichas ecuaciones paso a paso en el tiempo. Se diferencian en su simplicidad<sup>†</sup>, su eficiencia,

---

<sup>†</sup> Aquellos métodos que requieren evaluar más de una vez las fuerzas en cada paso de tiempo no son

su precisión y su grado de conservación de la energía<sup>†</sup>. Por lo tanto, dependiendo de nuestros requerimientos sobre el paso de tiempo que queremos utilizar en la simulación y la precisión estadística que deseamos obtener, podemos elegir el más adecuado a cada situación [4, 20]. En nuestro caso hemos optado por utilizar el algoritmo del salto de la rana (“leap-frog”) de Verlet, sencillo y eficiente [20]. Dicho algoritmo tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right), \quad (2.57)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \cdot \mathbf{a}_i(t), \quad (2.58)$$

donde las posiciones  $\mathbf{r}_i(t)$  y las velocidades  $\mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)$  provienen del paso anterior, mientras que las aceleraciones  $\mathbf{a}_i(t)$  se calculan a partir de la fuerza que actúa sobre cada partícula:

$$\mathbf{F}_i(t) = - \sum_{j \neq i} \frac{dU(\mathbf{r}_{ij})}{d\mathbf{r}_{ij}}. \quad (2.59)$$

### 2.2.3 Condiciones de contorno periódicas

Incluso cuando se utilizan los ordenadores más avanzados y los algoritmos más eficientes, el número de partículas cuyo comportamiento es factible simular está lejos de acercarse al que compone un sistema macroscópico. Esto significa que los efectos de superficie serán muy importantes y determinarán en gran medida las propiedades observadas, de modo que si estamos interesados en estudiar las propiedades en el seno de un determinado material debemos solventar de algún modo este inconveniente. Esto se consigue utilizando *condiciones de contorno periódicas*, esto es, rodeando la celda de simulación de réplicas periódicas de la misma en las tres direcciones del espacio. De esta forma, cuando una partícula abandone la celda central, otra entrará en ella a través de la cara opuesta, procedente de una de las réplicas. Dependiendo del alcance del potencial utilizado, las condiciones de contorno periódicas pueden inducir anisotropías en la estructura de un fluido isótropo o afectar a las propiedades de equilibrio. Además, la periodicidad también impide la existencia de fluctuaciones de densidad que tengan una longitud de onda mayor que la dimensión de la celda. Sin embargo, en la mayor parte de los casos los errores que se introducen no son importantes (véase la referencia [4] y las allí citadas para obtener más detalles sobre este punto).

---

útiles para la DM, pues éste es el paso que consume más tiempo de cálculo

<sup>†</sup>La energía total del sistema debe conservarse a lo largo de la simulación, de modo que éste un buen test sobre la bondad del algoritmo utilizado y del paso de tiempo elegido para la integración de las ecuaciones de Newton.

### 2.2.4 Truncado del potencial y fuerzas de largo alcance

Cuando se utilizan las condiciones de contorno periódicas, si el potencial de interacción tiene un alcance mayor que la mitad de la longitud de la celda de simulación, una partícula puede interactuar con sus propias imágenes o con otra partícula y las imágenes de ésta. Este problema puede evitarse utilizando el criterio de *mínima imagen*, que consiste en considerar únicamente las interacciones de una partícula con la imagen más cercana de cada una de las otras partículas. Otra forma común de solucionarlo es el *truncado esférico* del potencial, basado en considerar sólo las interacciones entre aquellas partículas cuya separación es menor que un cierto radio de corte  $R_c$ , que debe ser menor que la mitad de la longitud de la caja de simulación. Éste es el método utilizado normalmente cuando se trabaja con potenciales de corto alcance, en los que la contribución del potencial a la energía o a las fuerzas para distancias mayores que  $R_c$  es relativamente pequeña. En este caso pueden aplicarse correcciones a propiedades tales como la energía potencial o la presión por el hecho de ignorar las interacciones más allá de  $R_c$ , simplemente asumiendo que la distribución de las partículas a distancias mayores que ese radio de truncamiento es uniforme [4].

Cuando se tiene un potencial de largo alcance, por ejemplo de tipo electrostático, su contribución en el borde de la caja de simulación no puede ignorarse, a menos que se simule un sistema de tamaño extremadamente grande. Esto significa que el uso de los métodos anteriores producirá errores no despreciables que afectarán a las propiedades calculadas, de modo que deben emplearse otras técnicas [21]. Existen diversos métodos para tratar las fuerzas de largo alcance [4], siendo los más empleados el de las *sumas de Ewald* y el del *campo de reacción*. El primero, desarrollado por Ewald, permite expresar el potencial de Coulomb como la suma de dos series, una en el espacio real, que puede truncarse en  $R_c$ , y otra en el espacio recíproco, que da cuenta de las contribuciones de mayor alcance [4]. Éste es el método más riguroso, aunque también es el que requiere más tiempo de cálculo, siendo ése su principal inconveniente. La principal ventaja de este método es que los resultados obtenidos dependen poco del tamaño del sistema simulado, aunque Figueirido y col. han demostrado la existencia de un efecto de tamaño finito que se traduce en el desplazamiento de la energía de interacción de dos cargas puntuales respecto a la energía de Coulomb correcta [22]. También se ha señalado que en sistemas isótropos las sumas de Ewald pueden inducir una periodicidad artificial [23], originando así una distribución molecular anisótropa. Sin embargo, ambos efectos son generalmente pequeños y este método se considera como el más seguro para calcular correctamente las interacciones de largo alcance [23, 24].

Sin embargo, el método del campo de reacción también constituye una alternativa válida para dar cuenta de las fuerzas de largo alcance [4]. Aunque algo menos riguroso

que el método de las sumas de Ewald, resulta conceptualmente muy simple y es mucho menos costoso en tiempo de cálculo, por lo que se usa frecuentemente para estudiar sistemas grandes o en simulaciones largas. En su forma clásica [4, 25, 26] puede aplicarse únicamente al tratamiento de las interacciones de tipo dipolar; pero recientemente Tironi y col. lo han generalizado utilizando la ecuación de Poisson-Boltzmann para poder aplicarlo también al estudio de iones en disolución [27].

En la forma clásica del método se consideran de forma explícita todas aquellas interacciones que tienen lugar dentro de una cavidad esférica,  $\mathcal{R}$ , alrededor de la partícula de referencia  $i$ , mientras que fuera de dicha cavidad se considera que el medio es un continuo dieléctrico. La distribución de cargas dentro de la cavidad polariza ese continuo y esto produce un campo eléctrico adicional en la cavidad, el campo de reacción, que viene dado por la siguiente ecuación [26]:

$$\mathbf{E}_{\text{cr},i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_{\text{cr}} - 1)}{2\epsilon_{\text{cr}} + 1} \frac{1}{R_c^3} \sum_{j \in \mathcal{R}} \boldsymbol{\mu}_j, \quad (2.60)$$

donde  $\epsilon_{\text{cr}}$  es la constante dieléctrica del continuo,  $R_c$  el radio de la cavidad, y  $\boldsymbol{\mu}_j$  el momento dipolar de la partícula  $j$ .

La energía total debida al campo de reacción es

$$U_{\text{cr}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_{\text{cr},i} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\epsilon_{\text{cr}} - 1)}{(2\epsilon_{\text{cr}} + 1)} \frac{1}{R_c^3} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{R}} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j. \quad (2.61)$$

La dificultad que se plantea para aplicar este método es que se necesita conocer *a priori* el valor de  $\epsilon_{\text{cr}}$  correspondiente al modelo utilizado. Afortunadamente, el factor que aparece en la ec. (2.61),  $(\epsilon_{\text{cr}} - 1)/(2\epsilon_{\text{cr}} + 1)$ , tiende rápidamente a 1/2 a medida que aumenta  $\epsilon_{\text{cr}}$ , de modo que los resultados obtenidos son razonablemente insensibles al valor elegido [4].

Un inconveniente que aparece al tratar las interacciones dipolares de largo alcance con los métodos del truncado esférico o del campo de reacción fue planteado por Adams y col. [28]. Estos autores comprobaron que en simulaciones muy largas la energía total del sistema no se conserva, sino que existe una deriva positiva que aumenta la energía total a lo largo de la simulación. Este efecto se debe a que cuando dos moléculas se encuentran dentro de los límites de la cavidad esférica existe cierta correlación entre sus orientaciones, mientras que cuando una atraviesa la superficie de truncamiento cae repentinamente en un continuo estadístico, perdiéndose dicha correlación. Por lo tanto, cuando esta molécula vuelva a cruzar esa superficie y reingrese en la cavidad esférica de la primera molécula, lo hará con una orientación aleatoria que, en promedio, corresponderá a una situación de mayor energía que antes. Esto hace que los efectos de salida y reentrada no se cancelen exactamente y el sistema se “caliente” a lo largo de



la simulación. Para solucionar este problema se introduce una función moduladora que lleva suavemente a cero la interacción entre los pares de moléculas cuya separación es mayor que un cierto radio  $R_s$  y menor que  $R_c$ . Aquí hemos utilizado la siguiente función moduladora [21, 29]:

$$S(R_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } R_{ij} < R_s \\ 1 - 10 \left( \frac{R_{ij}^2 - R_s^2}{R_c^2 - R_s^2} \right)^3 + 15 \left( \frac{R_{ij}^2 - R_s^2}{R_c^2 - R_s^2} \right)^4 - 6 \left( \frac{R_{ij}^2 - R_s^2}{R_c^2 - R_s^2} \right)^5 & \text{si } R_s < R_{ij} < R_c \\ 0 & \text{si } R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (2.62)$$

pues es el polinomio de menor grado cuyas primera y segunda derivadas son continuas en los límites del intervalo,  $R_s$  y  $R_c$ , siendo  $R_{ij}$  la distancia entre los centros de masas de las moléculas  $i$  y  $j$ . En este caso, al usar una función moduladora es necesario modificar también la ecuación (2.61), sustituyendo  $R_c^3$  por [28, 29]:

$$R_c^3 = 3 \int_0^\infty r^2 S(r) dr, \quad (2.63)$$

pues de otro modo el suavizado del potencial da lugar a un comportamiento dieléctrico irreal [30].

La principal objeción que puede hacerse a este método es que resulta discutible el hecho de suponer que la distribución de partículas puede considerarse como un continuo a partir de unos cuantos angstroms (típicamente  $9 \text{ \AA} < R_c < 15 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, se han realizado diversos estudios sobre los resultados obtenidos utilizando distintos métodos para tratar las interacciones dipolares [28, 31, 32, 33] y todos ellos indican que el método de las sumas de Ewald y el del campo de reacción dan resultados muy similares para diversas propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas, aunque algunas de ellas pueden ser más sensibles a la forma precisa utilizada para tratar las interacciones dipolo-dipolo. Esto es especialmente válido para las propiedades dieléctricas, como se verá en el capítulo 6, en el que se analiza en detalle la influencia en los resultados obtenidos del método empleado para tratar las interacciones electrostáticas.

Smith y col. también han realizado un estudio pormenorizado de los efectos producidos por el uso del campo de reacción en comparación con el truncado esférico, concluyendo que el método de tratamiento de las interacciones de largo alcance debería considerarse como una parte integral del campo de fuerzas y recomendando la reparametrización de los modelos habituales cuando vayan a usarse con esta técnica [34]. Aplicando esta sugerencia al caso del agua, van der Spoel y col. han reparametrizado dos potenciales populares, SPC y TIP4P, para usarlos junto con el campo de reacción, consiguiendo mejorar ligeramente los resultados anteriores de esos modelos [35].

### 2.2.5 Ligaduras

Cuando tenemos un sistema molecular, pueden tenerse en cuenta de forma explícita las fuerzas intramoleculares u optar por considerar toda la molécula como un cuerpo rígido.

En el primer caso se suelen utilizar potenciales armónicos para representar las tensiones y flexiones de enlace, donde las constantes de tensión y flexión se ajustan para reproducir espectros experimentales de infrarrojos o cálculos mecanocuánticos. El principal inconveniente de este método es que la integración de los rápidos movimientos intramoleculares requiere el uso de un paso de tiempo muy pequeño, aunque pueden utilizarse técnicas como las de paso de tiempo múltiple [4] para minimizar dicho inconveniente. Por otra parte, las vibraciones intramoleculares son de naturaleza esencialmente cuántica, de modo que resulta cuestionable en qué medida un tratamiento clásico puede dar una imagen correcta de estos modos. Probablemente, incluso puede considerarse que tomar dichos grados de libertad como rígidos es una aproximación más correcta que el tratarlos como un oscilador armónico clásico [36].

Por lo tanto, una solución habitualmente empleada consiste en asumir valores fijos para las longitudes y ángulos de enlace. Para temperaturas normales, esta aproximación es razonable, pues la amplitud de vibración es pequeña en comparación con las dimensiones moleculares. De este modo, si todas las distancias intramoleculares son fijas, el movimiento de la molécula puede dividirse en traslación del centro de masas y rotación a su alrededor. El movimiento traslacional se trata con el mismo tipo de algoritmos comentados antes, mientras que el rotacional se trata normalmente con la ayuda de cuatro coordenadas generalizadas llamadas cuaterniones [4]. Sin embargo, excepto en el caso de moléculas pequeñas, no resulta razonable tratar una molécula entera como un cuerpo rígido, especialmente en aquellas ocasiones en las que ésta tiene grados de libertad torsionales de baja frecuencia o puede producirse la interconversión entre confórmeros. En este caso, la solución más adecuada es fijar las longitudes de los enlaces y, si resulta apropiado, también los ángulos de enlace, y tratar de forma explícita el resto de grados de libertad internos. Es posible construir un conjunto de coordenadas generalizadas que obedezcan unas ecuaciones de movimiento sin ligaduras, pero esto resulta bastante complicado para cualquier molécula de complejidad moderada. En consecuencia, se han desarrollado otras técnicas más adaptadas para tratar este problema, las cuales permiten reducir la simulación de un líquido poliatómico complejo al nivel de dificultad de un sistema atómico más un conjunto de ligaduras basadas en la geometría molecular [4]. Aquí hemos utilizado el algoritmo SHAKE [4, 37], en el que las fuerzas de ligadura que mantienen la geometría molecular, y son desconocidas *a priori*, se representan mediante multiplicadores de Lagrange indeterminados. Así, si una molécula está formada por  $N_a$

átomos sujetos a  $l$  ligaduras holonómicas<sup>§</sup>,

$$\sigma_k(\{\{\mathbf{r}_i\}\}) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, l, \quad (2.64)$$

donde  $\sigma_k(\{\{\mathbf{r}_i\}\})$  representa la ecuación para la ligadura  $k$ <sup>¶</sup>, y  $\{\{\mathbf{r}_i\}\}$  es el subconjunto de las posiciones atómicas implicadas explícitamente en  $\sigma_k$ . Y la ecuación correspondiente a un determinado átomo  $i$  es:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{k=1}^l \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.65)$$

donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza debida a las interacciones con las restantes partículas, y  $\mathbf{G}_i$  la fuerza total que las ligaduras efectúan sobre el átomo  $i$ , siendo  $\{\{\lambda_k\}\}$  los multiplicadores de Lagrange. Esos multiplicadores pueden considerarse como parámetros que se determinan por la condición de que la trayectoria ha de satisfacer las ligaduras exactamente en cada paso de tiempo. Se tiene entonces que las posiciones a tiempo  $t + \Delta t$  vienen dadas por:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \lambda_k(t) \left( \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\mathbf{r}(t)}, \quad (2.66)$$

donde  $\mathbf{r}'_i(t + \Delta t)$  son las posiciones obtenidas en el paso actual, calculadas para cada partícula de forma independiente, es decir, como si estuviéramos tratando con un sistema monoatómico y no existieran ligaduras moleculares, y  $\mathbf{r}(t)$  son las posiciones correspondientes al paso anterior, las cuales sí cumplen las ligaduras. Esta ecuación puede resolverse iterativamente, aplicando cada ligadura sucesivamente en cada bucle. Por ejemplo, fijándonos en la ligadura  $k$  y suponiendo que estamos en el  $N$ -simo bucle de iteración, tendremos [38]:

$$\mathbf{r}_i^{\text{nuevo}} = \mathbf{r}_i^{\text{viejo}} - \Delta t^2 \frac{\lambda_k^{(N)}}{\tilde{m}_i} \left( \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\mathbf{r}(t)}, \quad (2.67)$$

con

$$\lambda_k^{(N)} = (\Delta t)^{-2} \frac{\sigma_k(\mathbf{r}_i^{\text{viejo}})}{\sum_{i=1}^{N_a} m_i^{-1} \left( \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\mathbf{r}^{\text{viejo}}} \left( \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\mathbf{r}(t)}}, \quad (2.68)$$

siendo  $\{\{\mathbf{r}^{\text{viejo}}\}\}$  las posiciones obtenidas en la iteración anterior. Este proceso se repite hasta que se cumple que  $\sigma_k$  es menor que una cierta tolerancia para todas las ligaduras.

En la referencia [38] se dan más detalles sobre las ecuaciones a emplear en distintos casos, por ej., para fijar la longitud o el ángulo de flexión de un enlace o mantener la geometría de los grupos  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2$ , mientras que en la ref. [39] se proponen criterios de convergencia para determinar cuándo se cumplen las ligaduras y métodos para conseguir que ésta se produzca más rápidamente.

<sup>§</sup>Esto es, expresables mediante ecuaciones integrables.

<sup>¶</sup>Por ejemplo, la ligadura que mantiene la separación entre dos átomos,  $i$  y  $j$ , igual a una cierta distancia de enlace  $d$ , será:  $\sigma_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d^2 = 0$ .

### 2.2.6 Colectivos termodinámicos

Las ecuaciones de movimiento de Newton conservan la energía total, como ya se comentó antes, de modo que el sistema simulado pertenece al colectivo microcanónico, pues el número de partículas,  $N$ , y el volumen de la celda de simulación,  $V$ , también son constantes. Sin embargo, puede resultar preferible simular un sistema en condiciones de temperatura o presión constante, sobre todo a la hora de comparar con el experimento. Existen varios métodos que permiten solventar esta limitación y simular otros colectivos [4]. Entre ellos, uno de los más utilizados es el termostato de Nosé-Hoover [40, 41, 42, 43], que puede utilizarse para realizar simulaciones en el colectivo isotérmico-isobárico. También es muy empleado el método de Andersen [44], que permite muestrear los colectivos isoentálpico-isobárico, canónico e isotérmico-isobárico, mientras que Parrinello y Rahman han desarrollado las ecuaciones necesarias para permitir variaciones en la forma de la celda de simulación, lo cual permite estudiar transformaciones de fase en sistemas cristalinos [45]. Finalmente, puede utilizarse el método propuesto por Berendsen y col., en el que el sistema se acopla a un baño externo que permite mantener constantes la temperatura o la presión [46]. Este método es menos riguroso que los anteriores, pues no corresponde a ningún colectivo termodinámico concreto, pero los resultados que proporciona para propiedades como el volumen o la entalpía coinciden con los obtenidos usando el de Nosé-Hoover, si bien aquellas propiedades termodinámicas calculadas a partir de las fluctuaciones de otros observables, como por ejemplo el calor específico o la compresibilidad, sí que dependen de las constantes de acoplamiento al baño utilizadas [47]. A pesar de esta desventaja, este método resulta muy sencillo, de modo que en aquellos casos en los hemos necesitado realizar simulaciones a presión constante o llevar el sistema de un estado a otro hemos optado por él, implementándolo junto con el algoritmo SHAKE de la forma recomendada por Brown y Clarke [48].

### 2.2.7 Cálculo de propiedades y errores

La simulación por ordenador nos da una información a nivel microscópico (posiciones y velocidades atómicas) a partir de la cual podemos calcular numerosas propiedades del sistema estudiado haciendo uso de la mecánica estadística [49, 50]. A continuación se repasan las expresiones adecuadas para evaluar las propiedades más habituales y el error cometido en su cálculo.

#### Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas más simples de calcular son la energía potencial, la temperatura y la presión.

La primera de ellas viene dada por la suma de la energía de interacción entre pares de partículas:

$$U = \sum_i \sum_j u(r_{ij}). \quad (2.69)$$

Para un sistema molecular como el estudiado aquí, donde la interacción entre los átomos de distintas moléculas se representa mediante la suma de un potencial de Lennard-Jones (LJ) y una contribución de origen electrostático (véase el capítulo 4), tenemos:

$$U = U^{\text{intramolec}} + \left\{ \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{\alpha \in i}^{N_a} \sum_{\beta \in j}^{N_a} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{i\alpha,j\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{i\alpha,j\beta}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{i\alpha,j\beta}} + \frac{(\epsilon_{\text{cr}} - 1)}{(2\epsilon_{\text{cr}} + 1)} \frac{1}{R_c^3} q_\alpha q_\beta r_{i\alpha,j\beta}^2 \right] \right\} - \frac{N(\epsilon_{\text{cr}} - 1)}{4\pi\epsilon_0(2\epsilon_{\text{cr}} + 1)} \frac{\mu^2}{R_c^3}, \quad (2.70)$$

siendo  $N$  el número de moléculas,  $N_a$  el número de átomos o centros de interacción que hay en cada molécula,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  y  $\sigma_{\alpha\beta}$  los parámetros del potencial de LJ para la interacción entre ese par de átomos,  $q_\alpha$  y  $q_\beta$  sus respectivas cargas, y  $r_{i\alpha,j\beta}$  la distancia que separa a los átomos  $\alpha$  y  $\beta$  pertenecientes a las moléculas  $i$  y  $j$ , respectivamente. También se ha incluido el término  $U^{\text{intramolec}}$ , que da cuenta de las posibles contribuciones intramoleculares, así como los términos correspondientes a la energía debida al campo de reacción. Además, en caso de utilizar una función moduladora es necesario tener en cuenta su influencia en la energía y multiplicar la ecuación previa por dicha función [29]. Finalmente, cuando se utiliza un modelo que asigna a la molécula un momento dipolar mayor que el que ésta presenta en fase aislada (véase el capítulo 4) es necesario añadir también una corrección que dé cuenta de la energía necesaria para crear los dipolos inducidos [51].

La temperatura puede evaluarse fácilmente a partir del principio de equipartición de la energía:

$$T = \frac{2E_k}{3N_{\text{gl}}k_B} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_a} m_\alpha v_{i\alpha}^2}{(3NN_a - Nl)k_B}, \quad (2.71)$$

donde  $E_k$  es la energía cinética total del sistema,  $N_{\text{gl}}$  es el número total de grados de libertad del sistema,  $l$  el número de ligaduras impuestas por molécula,  $m_\alpha$  la masa del átomo  $\alpha$ , y  $v_{i\alpha}$  la velocidad del átomo  $\alpha$  de la molécula  $i$ .

La presión es simplemente la traza del tensor de presión, el cual puede evaluarse en términos atómicos o moleculares, estando ambas representaciones relacionadas [52]. Aquí hemos utilizado la segunda, de modo que el tensor de presión molecular viene dado por [52]:

$$\pi^{\text{mol}} = \sum_i^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_i} + \sum_{j>i}^N R_{ij} \left( \sum_{\alpha \in i}^{N_a} \sum_{\beta \in j}^{N_a} \mathbf{F}_{i\alpha,j\beta} \right) \right], \quad (2.72)$$

siendo  $\mathbf{p}_i$  el momento cinético de la molécula  $i$ ,  $m_i$  su masa,  $R_{ij}$  la distancia entre los centros de masas de las moléculas  $i$  y  $j$ , y  $\mathbf{F}_{i\alpha,j\beta}$  la fuerza de interacción entre los átomos  $\alpha$  y  $\beta$  pertenecientes a las moléculas  $i$  y  $j$ , respectivamente.

Otras propiedades como, por ejemplo, la capacidad calorífica, el coeficiente de presión térmico, o la compresibilidad adiabática, pueden obtenerse a partir de las fluctuaciones de la energía, la presión o el virial [4]. En este caso es necesario tener en cuenta que las ecuaciones a utilizar dependen del colectivo termodinámico utilizado en la simulación. Para el colectivo microcanónico, Cheung ha derivado las expresiones adecuadas para el caso de moléculas rígidas poliatómicas [53].

## Propiedades estructurales

La estructura de un fluido puede caracterizarse mediante la *función de distribución de pares* o *función de distribución radial*,  $g(r)$ , ya introducida en la ecuación (2.48). Para un sistema monoatómico,  $g(r)$  se define como:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (2.73)$$

Cuando tenemos un sistema formado por varias especies distintas, pueden obtenerse las funciones de distribución correspondientes a cada par de átomos diferentes y calcular la función total como la suma de esas funciones parciales. Para comparar los resultados de la simulación con los datos obtenidos mediante difracción de neutrones es necesario, además, pesar cada una de las contribuciones parciales por su longitud de dispersión, de modo que [54]:

$$g(r) = \frac{1}{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta} \times \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta g_{\alpha\beta}(r), \quad (2.74)$$

donde la suma se hace sobre todos los pares posibles, siendo  $c_\alpha$  y  $c_\beta$  las concentraciones atómicas de cada tipo de átomo,  $\bar{b}_\alpha$  y  $\bar{b}_\beta$  sus longitudes de dispersión coherentes, y  $g_{\alpha\beta}(r)$  la función de distribución radial correspondiente a ese par de átomos. Finalmente, a la hora de realizar esta comparación, resulta útil hacerla por medio de la función  $D(r)$ , pues ésta está directamente relacionada con la  $g(r)$  calculada y con el factor de estructura,  $S(Q)$ , medido experimentalmente:

$$D(r) = 4\pi\rho r[g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ. \quad (2.75)$$

### Propiedades dinámicas

Una de las propiedades más simples de calcular es el desplazamiento cuadrático medio (d.c.m.) de los centros de masas,

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}_{\text{cm}}(t) - \mathbf{r}_{\text{cm}}(0)|^2 \rangle, \quad (2.76)$$

a partir del cual puede obtenerse el coeficiente de autodifusión,  $D$ , empleando la relación de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6t}. \quad (2.77)$$

Además es posible calcular todo tipo de funciones de correlación, las cuales pueden relacionarse a su vez con distintos coeficientes de transporte [4, 49, 50]. Entre ellas, una de las más usadas es la función de autocorrelación de velocidades:

$$C(t) = \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_i(t) \rangle, \quad (2.78)$$

cuya integral es proporcional al coeficiente de difusión. Su transformada de Fourier da la *densidad de estados vibracionales*,  $G(\omega)$ , que puede alcanzarse también mediante medidas de dispersión incoherente de neutrones, pues [9]:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int C(t) \exp(-i\omega t) dt = \omega^2 \left[ \frac{S_i(Q, \omega)}{Q^2} \right]_{Q \rightarrow 0}, \quad (2.79)$$

donde  $S_i(Q, \omega)$  viene dada por la ecuación (2.42).

Y utilizando la trayectoria generada en la simulación podemos calcular correlaciones en el espacio y en el tiempo, obteniendo así las *funciones de van Hove* introducidas en la sección anterior:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)\}] \right\rangle, \quad (2.80)$$

$$\rho G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\mathbf{r} - \{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)\}] \right\rangle. \quad (2.81)$$

Estas ecuaciones dan las correlaciones espacio-temporales de partícula única,  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , y de partículas distintas,  $G_d(\mathbf{r}, t)$ , mientras que la función introducida en la ec. (2.43) corresponde a la suma de ambas:  $G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t)$ .

Las funciones de dispersión intermedia,  $I(Q, t)$  e  $I_s(Q, t)$ , pueden calcularse empleando las ecuaciones (2.34) y (2.38), y sus transformadas de Fourier respecto al tiempo nos dan los factores de estructura dinámicos coherente e incoherente, que pueden compararse directamente con el experimento.

Es posible definir también una serie de funciones que permiten estudiar la dinámica reorientacional del sistema. Su forma general es:

$$C_l(t) = \langle P_l[\cos \theta(t)] \rangle, \quad (2.82)$$

donde  $P_l$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$  y  $\theta(t)$  es el ángulo barrido en el tiempo  $t$  por un vector de referencia de la molécula. Habitualmente se calculan  $C_1(t)$  y  $C_2(t)$ :

$$\langle C_1(t) \rangle = \langle \cos \theta(t) \rangle, \quad (2.83)$$

$$\langle C_2(t) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta(t) - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.84)$$

que pueden relacionarse con medidas experimentales de relajación dieléctrica y resonancia magnética nuclear (RMN), respectivamente.

Además de estas propiedades, el análisis de las configuraciones obtenidas nos permite evaluar muchas otras. Resulta especialmente interesante la posibilidad que brinda la DM de calcular propiedades que son inaccesibles de forma experimental, proporcionando así una información muy valiosa a la hora de completar, analizar y comprender otros resultados, como se mostrará en capítulos posteriores.

### Cálculo de errores

Al igual que ocurre en un experimento, cualquier magnitud calculada en una simulación se obtiene con un cierto error, que dependerá de las condiciones particulares de la simulación. Para las cantidades obtenidas como el promedio de un determinado observable a lo largo de la simulación, tales como las propiedades termodinámicas antes descritas, el error puede obtenerse como la varianza de la media. Así, si a lo largo de una simulación obtenemos  $M$  configuraciones de equilibrio, el valor medio de una cierta propiedad  $\langle X \rangle$ , será:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_i, \quad (2.85)$$

y su varianza:

$$\sigma_{\langle X \rangle}^2 = \frac{1}{M(M-1)} \sum_{i=1}^M (X_i - \langle X \rangle)^2. \quad (2.86)$$

Sin embargo, como generalmente los datos obtenidos a lo largo de una trayectoria no son independientes entre sí, es necesario tener en cuenta la correlación existente entre medidas consecutivas. Existen distintos métodos para calcular el error cometido al promediar sobre una serie de datos correlacionados, tales como el método de bloques [55, 56] o el



de la integración de la autocovarianza [57]. En este trabajo hemos utilizado la siguiente expresión para calcular el error en las propiedades evaluadas [55, 58]:

$$\sigma_c^2 = \sigma_{\langle X \rangle}^2 \left[ 1 + 2 \sum_{i=1}^{M-1} \left( 1 - \frac{i}{M} \right) \rho_i \right], \quad (2.87)$$

siendo  $\rho_i$  la función de correlación:

$$\rho_i = \frac{\langle X_0 X_i \rangle - \langle X \rangle^2}{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}, \quad (2.88)$$

con

$$\langle X_0 X_i \rangle = \frac{1}{M-i} \sum_{k=1}^{M-i} X_k X_{k+i}. \quad (2.89)$$

Para valores altos de  $i$  puede aproximarse la función de correlación  $\rho_i$  mediante una exponencial, para así evitar que el ruido de dicha función determine el valor de la varianza [58].

En el caso de las propiedades dinámicas, es posible estimar el error cometido en el cálculo de una función de correlación,  $R(t)$ , utilizando el método de Zwanzig y Ailawadi, según el cual, suponiendo que la variable dinámica estudiada es una variable aleatoria gaussiana, se obtiene [59]:

$$R(t) = \frac{C(t)}{C(0)} \pm \sqrt{\frac{2\tau}{T}} \left[ 1 - \frac{C(t)}{C(0)} \right], \quad (2.90)$$

siendo  $C(t)/C(0)$  la función de autocorrelación normalizada,  $T$  el intervalo total de tiempo empleado para su cálculo, y  $\tau$  el tiempo medio de relajación:

$$\tau = 2 \int_0^\infty \left[ \frac{C(t)}{C(0)} \right]^2 dt. \quad (2.91)$$

Por lo tanto, cuanto menor sea la relación  $\tau/T$  menor será el error cometido en el cálculo de la función de autocorrelación. Además, en el caso de aquellas propiedades que se evalúan promediando también sobre las partículas que forman el sistema, como por ejemplo la función de autocorrelación de velocidades, es necesario tener en cuenta ese muestreo adicional que se realiza, de modo que el error anterior se divide por un factor  $\sqrt{N}$ , siendo  $N$  el número de partículas sobre las que promediamos la función estudiada. Por este motivo resulta mucho más sencillo obtener resultados precisos para las propiedades individuales que para las colectivas.

## Capítulo 3

# Transición vítrea y etanol

En la primera parte de este capítulo se revisan algunos aspectos básicos sobre la dinámica y termodinámica de vidrios y líquidos superenfriados, así como la fenomenología asociada a la transición vítrea. El enorme campo que puede encuadrarse bajo este epígrafe\*, así como el gran desarrollo que su estudio ha experimentado en los últimos años, hacen que sea absolutamente imposible dar aquí una visión completa y en profundidad de este fenómeno. Por lo tanto, sólo se introducirán brevemente los aspectos fundamentales que permitan situar en su contexto el trabajo realizado en esta tesis, señalando, en particular, los problemas y cuestiones que permanecen abiertos y son objeto de estudio actualmente y las diversas teorías que se han utilizado para dar cuenta de los fenómenos observados. Puede ampliarse la información presentada en este capítulo consultando el libro de S. R. Elliot [60], que constituye una excelente introducción a la física de los materiales amorfos e incluye una amplia información sobre los últimos avances hechos en este campo. Además, existen varios trabajos recientes en los que se revisan también de forma general los aspectos fundamentales de la transición vítrea [61, 62, 63]. En ellos se incluye una vasta bibliografía sobre los últimos progresos realizados en el estudio de los líquidos superenfriados y los vidrios, así como sobre diversas cuestiones más especializadas, de modo que el lector interesado puede encontrar en estas referencias un buen punto de partida para profundizar en el estudio de la transición vítrea.

En la segunda parte del capítulo se presentarán diversos resultados experimentales obtenidos para el etanol, relacionándolos con algunas de las ideas relativas a la transición vítrea presentadas previamente. En particular, se describirá su diagrama de fases a bajas temperaturas y las características de las diversas fases que se han estudiado en este

---

\*Existen vidrios de muy diverso tipo (metálicos, iónicos, poliméricos, etc.) y sus propiedades se han estudiado empleando técnicas muy variadas (dispersión de luz, neutrones y rayos x, calorimetría, relajación dieléctrica, espectroscopía infrarroja y Raman, simulación por ordenador, etc.)

trabajo, pues como se verá, es el interesante polimorfismo del etanol por debajo de su temperatura de fusión lo que hace de él una sustancia especialmente interesante para el estudio de la transición vítrea.

## 3.1 Líquidos superenfriados, vidrios y la transición vítrea

### 3.1.1 Introducción y aspectos fundamentales

¿Qué es un vidrio? S. R. Elliot lo define como un sólido amorfo que exhibe una transición vítrea, siendo esta última el fenómeno que exhibe la fase amorfa cuando al aumentar la temperatura cambia de forma más o menos abrupta la derivada de sus propiedades termodinámicas (p. ej., la capacidad calorífica o la expansividad térmica), pasando de valores típicos del sólido a valores propios del líquido. Además, describe un material amorfo como aquél que no posee el orden traslacional de largo alcance (periodicidad) característico de un cristal y un sólido como aquel material cuya viscosidad de cizalla es mayor de  $10^{14.6}$  poise [60]. O de forma más intuitiva, pero básicamente correcta, puede definirse, simplemente, como un líquido que ha perdido su capacidad de fluir [62]. Su existencia y algunas de sus aplicaciones se conocen desde tiempos remotos, basta pensar en el vidrio usado para fabricar las ventanas, pero su interés científico es mucho más reciente. Éste ha experimentado un auge considerable en los últimos años y, aunque muchas de las propiedades de estos materiales todavía no se entienden completamente, se han realizado grandes progresos en su comprensión gracias al descubrimiento de los cuasicristales, a las mejoras realizadas en las técnicas experimentales y computacionales, y al desarrollo de nuevas ideas, algunas de las cuales se presentan a continuación.

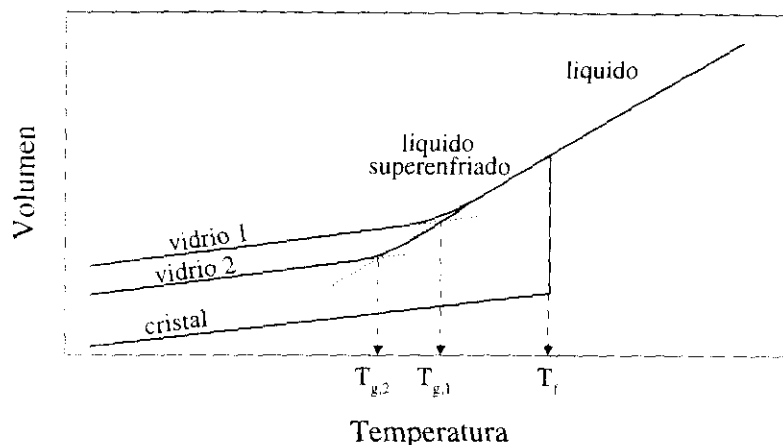
Existen diversos métodos para vitrificar una sustancia a partir de cualquiera de sus otras fases [60, 62], pero el más corriente consiste en enfriar el líquido lo suficientemente rápido como para que éste no cristalice. En las condiciones adecuadas, la mayor parte de los líquidos pueden enfriarse por debajo de su temperatura de fusión  $T_f$  sin que se produzca la cristalización. Se habla en este caso de un *líquido superenfriado*. Según lo enfriamos, los movimientos de las moléculas del líquido se van ralentizando, de modo que, si conseguimos enfriarlo lo suficiente sin que se produzca la cristalización, llegará un momento en el que su tiempo de relajación será del mismo orden o mayor que los tiempos de observación correspondientes a las técnicas experimentales utilizadas para estudiarlo. Cuando esto ocurre, cualquier experimento que cubra una ventana temporal menor que el tiempo que el líquido superenfriado necesita para reordenarse será capaz de “ver” únicamente su aspecto no relajado y no difusivo, esto es, sus rasgos “sólidos”.

Hablamos entonces de *vidrio*. Éste puede visualizarse como un líquido “congelado”, con una estructura desordenada muy similar a la que tenía en su fase fluida, pero con las propiedades viscoelásticas propias de un sólido.

Este cambio de comportamiento puede observarse en la figura 3.1, donde se representa de forma esquemática cómo varía el volumen de una sustancia con la temperatura. Generalmente, ésta cristalizará a la temperatura correspondiente al punto de fusión normal, presentando una transición de primer orden que habitualmente conlleva una disminución del volumen específico. Si se sobrepasa este punto y el líquido no cristaliza, tendremos un líquido superenfriado, cuyo volumen, así como el resto de sus propiedades termodinámicas, coinciden con los obtenidos extrapolando las propiedades del líquido a temperaturas por debajo de  $T_f$ . A medida que se enfría el sistema las moléculas del líquido se mueven más despacio, aumentando la viscosidad (ver fig. 3.2), de modo que llega un momento en el que este movimiento se hace tan lento que las moléculas no pueden reorganizarse significativamente antes de que la temperatura disminuya más. Como esa reorganización es necesaria para que el líquido se equilibre, cuando esto ocurre el sistema empieza a desviarse del equilibrio y, como se aprecia en la figura, deja de seguir el comportamiento extrapolado correspondiente al líquido. Finalmente, a temperaturas algo menores, los tiempos de relajación se hacen tan grandes que cualquier reordenación molecular requiere tiempos mucho mayores que cualquier escala temporal accesible en el laboratorio. Tenemos entonces la fase vítrea, cuyo volumen disminuye más lentamente con la temperatura que en el líquido, exhibiendo un comportamiento mucho más parecido al del cristal. Esto se debe a que, tanto en el vidrio como en el cristal, el coeficiente de expansión térmica está dominado por las vibraciones atómicas, que son semejantes en ambos estados, mientras que en el líquido predomina el efecto de la reordenación molecular.

Como puede verse en la figura 3.1, la transición no ocurre abruptamente, al contrario de lo que sucede cuando el líquido cristaliza, sino que el cambio de comportamiento se produce en un cierto rango de temperaturas en el que el líquido cae fuera de equilibrio. Esta región se conoce con el nombre de *rango de transformación*. Como la transición es continua, resulta útil definir la temperatura de transición vítrea  $T_g$  como aquella temperatura a la que se cruzan las líneas que extrapolan el comportamiento correspondiente al líquido y al vidrio. Dicha temperatura también recibe el nombre de temperatura “ficticia”.

Otro aspecto a reseñar es que la temperatura de transición vítrea depende de la historia térmica del sistema y, como se muestra en la figura, según se enfríe el líquido más o menos rápido,  $T_g$  será mayor o menor. Esto se debe a que cuanto menor es el ritmo de enfriamiento, más tiempo tienen las moléculas para reordenarse y buscar el mínimo de energía local correspondiente, con lo que el líquido permanece en equilibrio



**Figura 3.1:** Representación esquemática de la variación del volumen en función de la temperatura para un líquido que puede cristalizar o vitrificar. La curva correspondiente al vidrio 2 se obtiene cuando se utiliza un ritmo de enfriamiento más lento que el empleado para conseguir el vidrio 1 y la temperatura de transición vítrea  $T_g$  se define como aquella en que intersectan las rectas que extrapolan el comportamiento del líquido y del vidrio. Figura adaptada de la referencia [63].

hasta temperaturas más bajas.

Por lo tanto, la transición vítrea observada en el laboratorio no es ningún tipo de transición de fase, sino que su origen es exclusivamente cinético. Se trata únicamente de la consecuencia del cruce de una escala temporal interna del líquido con la escala temporal del experimento usado para estudiarlo [64].

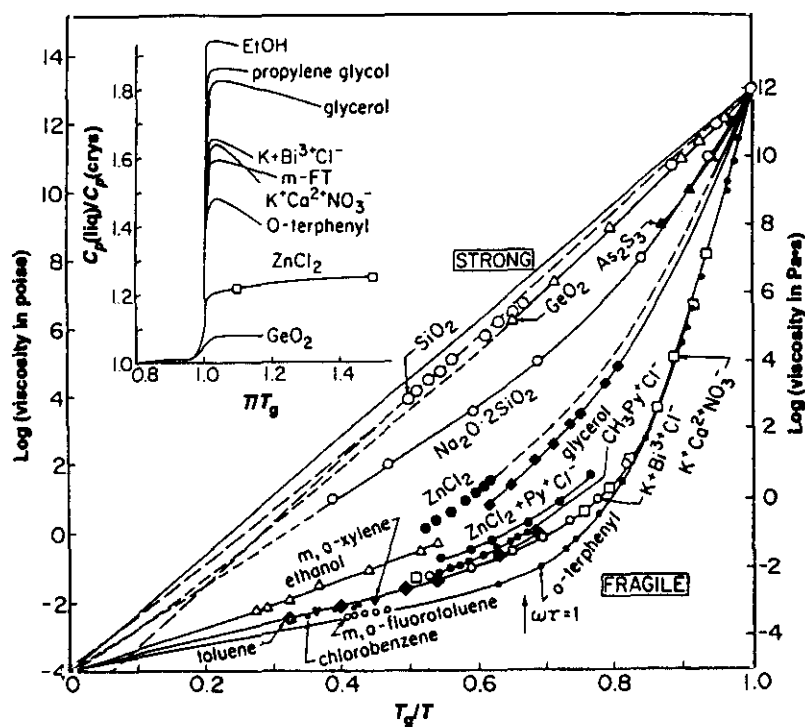
### Líquidos fuertes y frágiles

En la figura 3.2 se muestra como varía la viscosidad con la temperatura para varios líquidos a medida que nos acercamos a la temperatura de transición vítrea. Ésta se ha definido aquí como aquella temperatura a la que la viscosidad del líquido superenfriado es exactamente  $10^{13}$  poise. Este tipo de figura, en el que se representa el logaritmo de la viscosidad frente a  $T/T_g$ , recibe el nombre de diagrama de Angell y permite distinguir dos tipos extremos de líquidos según su comportamiento: líquidos fuertes y líquidos frágiles. En los primeros la viscosidad muestra un comportamiento de tipo Arrhenius, mientras que en los segundos se encuentra que obedece en un amplio rango la ecuación empírica de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$\eta^{-1} = A \cdot \exp[-a/(T - T_0)], \quad (3.1)$$

aunque cerca de  $T_g$  la variación con la temperatura vuelve a ser de tipo Arrhenius.

Esta clasificación nos da una indicación sobre la sensibilidad de la estructura de un líquido a los cambios de temperatura. Los líquidos fuertes son, generalmente, líquidos de

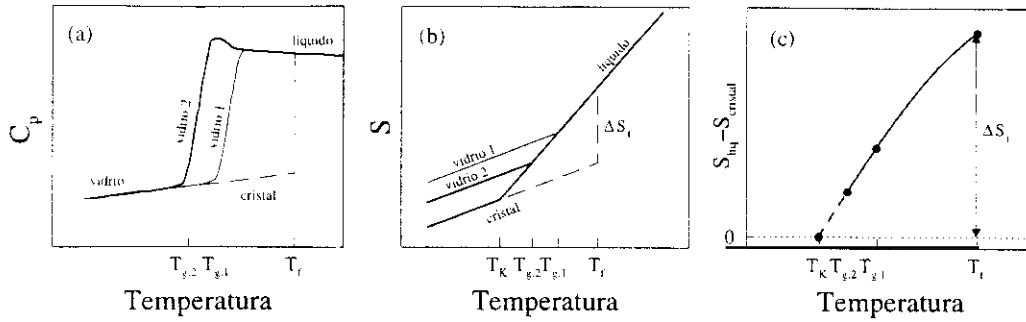


**Figura 3.2:** Diagrama de Angell mostrando la variación del logaritmo de la viscosidad frente al inverso de la temperatura reducida para varios líquidos. La figura insertada muestra el cambio en la capacidad calorífica en  $T_g$  para los mismos sistemas. Figura tomada de la referencia [62].

carácter covalente que forman estructuras tridimensionales abiertas, como por ejemplo la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), de modo que son bastante resistentes a los cambios estructurales. Los líquidos frágiles, en cambio, están formados predominantemente por enlaces no direccionales y, por tanto, presentan estructuras menos estables, bastando una ligera provocación térmica para que fluctúen sobre una gran variedad de orientaciones diferentes y estados de coordinación. Estas diferencias estructurales también se manifiestan en la capacidad calorífica. Como en los líquidos fuertes la resistencia al cambio es grande, su entropía configuracional es pequeña y, consecuentemente, el cambio en la capacidad calorífica en  $T_g$ ,  $\Delta C_p$ , también. En los líquidos frágiles ocurre lo contrario y éstos presentan una entropía configuracional alta y un salto en el calor específico,  $\Delta C_p$ , grande, como puede apreciarse en la figura 3.2.

### Termodinámica

La variación típica de la capacidad calorífica con la temperatura se representa de forma esquemática en la figura 3.3(a). Cuando el cristal funde o el líquido cristaliza se produce un salto abrupto en  $C_p$ . De forma análoga, el paso del estado líquido al vítreo



**Figura 3.3:** Representación esquemática de la variación con la temperatura de la capacidad calorífica,  $C_p$  (a), y de la entropía,  $S$  (b) para el cristal, el líquido y dos vidrios (1 y 2) obtenidos con diferentes ritmos de enfriamiento,  $q_1$  y  $q_2$ , siendo  $q_1 > q_2$ . (c) Representación de la entropía de exceso del líquido sobre el cristal y definición de la temperatura de Kauzmann,  $T_K$ . Figura adaptada de la referencia [63].

viene marcado por un salto en la capacidad calorífica. Ésta pasa de valores típicos del líquido a valores propios de un sólido a medida que los grados de libertad del líquido se hacen cinéticamente inaccesibles [62]. Este salto es considerado como el rasgo identificativo de la transición entre un estado ergódico y un estado no ergódico, en el que la contribución de la relajación estructural a los cambios en las propiedades termodinámicas está ausente. La observación de este salto en la capacidad calorífica es el método más utilizado para determinar experimentalmente cuál es la  $T_g$  de un material cualquiera. Sin embargo, como se vió antes y como se muestra en la figura 3.3(a), esa temperatura depende fuertemente del ritmo de enfriamiento del líquido, de modo que resulta arbitraria. Por ello, convencionalmente se define  $T_g$  como aquella temperatura a la que se inicia el salto en la capacidad calorífica cuando se calienta el vidrio a 10 K/min, lo cual se corresponde con un tiempo de relajación en  $T_g$  de aproximadamente 100 s y con una viscosidad de unos  $10^{13}$  poise, de modo que existe una cierta uniformidad en los valores de  $T_g$  propuestos.

A partir de la capacidad calorífica puede obtenerse la entropía utilizando la siguiente relación termodinámica:

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (3.2)$$

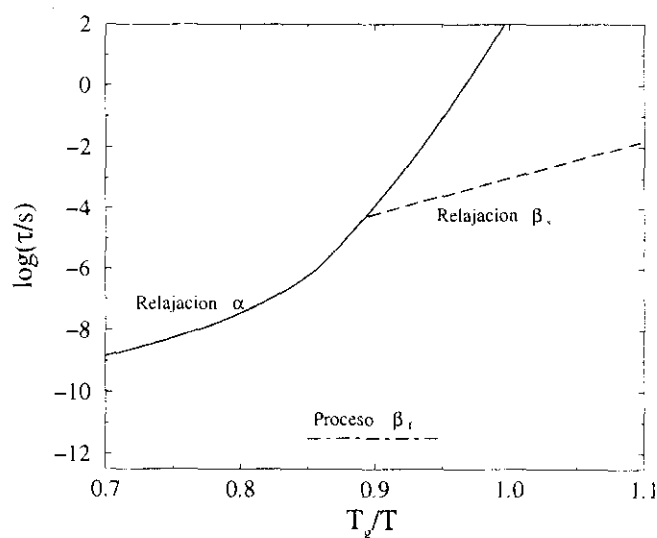
La mayor capacidad calorífica del líquido y el líquido superenfriado respecto al cristal y al vidrio hace que la entropía disminuya más rápidamente con la temperatura en las fases fluidas que en las sólidas, como se muestra en la figura 3.3. Este hecho tiene una importante consecuencia: A medida que la temperatura disminuye, las entropías del líquido superenfriado y el cristal se aproximan rápidamente, de modo que, si no se produjera un salto en la capacidad calorífica en  $T_g$  y la entropía del líquido continuara disminuyendo al mismo ritmo, llegaría un momento en que ésta sería igual o menor que la

del cristal e incluso se haría negativa. Este hecho se conoce con el nombre de paradoja de Kauzmann y la temperatura a la que se harían iguales las entropías del cristal y del líquido superenfriado, si antes no se produjera la transición vítrea, se denomina temperatura de Kauzmann,  $T_K$ . Como se verá a continuación, este argumento sirve de base a la idea de que la transición vítrea es algo más que un fenómeno puramente cinético y que debe existir una transición termodinámica oculta por la lentitud de la dinámica a estas temperaturas.

## Dinámica

En lo que respecta a la dinámica de los líquidos superenfriados, resulta especialmente interesante la posibilidad de observar varios procesos de relajación a temperaturas cercanas a  $T_g$ . En la figura 3.4 se muestra un esquema de la situación típica que suele encontrarse al medir los tiempos de relajación de una sustancia en función de la temperatura. Esto es posible cuando se dispone de una ventana temporal lo suficientemente grande como para abarcar los enormes cambios que se producen en esos tiempos de relajación cerca de  $T_g$ , lo que requiere el uso combinado de varias técnicas experimentales.

La relajación principal o  $\alpha$  es el proceso más lento y se asocia a la relajación estructural del líquido, es decir a procesos difusivos o rotaciones moleculares. En la figura se ha representado la situación característica de un líquido frágil, en el que este proceso exhibe un comportamiento que se desvía fuertemente de la ley de Arrhenius. Sin embargo, como se vió antes para la viscosidad, éste no es siempre el caso y los líquidos fuertes exhiben relajaciones  $\alpha$  de tipo Arrhenius.



**Figura 3.4:** Representación esquemática de la variación con la temperatura de los tiempos de relajación de los diversos procesos que pueden encontrarse en un líquido frágil.



Generalmente, junto a la relajación principal se observan también procesos secundarios, que pueden seguirse hasta temperaturas inferiores a  $T_g$ . El principal de ellos, denominado aquí como  $\beta_s$ , también se conoce con el nombre de proceso de Johari-Goldstein, pues fueron estos autores quienes pusieron de manifiesto su existencia en un gran número de vidrios y su relación con el proceso  $\alpha$  [65]. Este proceso muestra una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius y puede observarse por encima y por debajo de  $T_g$ , fundiéndose con la relajación  $\alpha$  a temperaturas altas. Su origen no se conoce todavía con seguridad. Algunos autores lo asocian a rotaciones parciales de subgrupos moleculares [66]; es decir, se trataría únicamente de un proceso intramolecular semejante al observado en muchos polímeros, en los que, junto al proceso  $\alpha$  que implica cambios conformacionales de la cadena, existen otros procesos más rápidos que sólo involucran pequeños grupos laterales. Mientras que otros autores lo atribuyen a movimientos restringidos dentro de un entorno local que sería relajado a su vez por el proceso  $\alpha$  o a la existencia de defectos en la estructura vítrea (islas de movilidad); de modo que se trataría de un proceso intermolecular y cooperativo y sería un rasgo intrínseco de la transición vítrea y no un fenómeno dependiente de la estructura química del sistema [65, 67].

Finalmente, técnicas como la dispersión de neutrones, que permiten explorar procesos mucho más rápidos, muestran la existencia de otro proceso secundario, aquí llamado  $\beta_f$ , que cabe atribuir a procesos colectivos de vibración anarmónica. Éstos no implican una relajación estructural propiamente dicha, aunque posiblemente son fundamentales para que ésta ocurra, pues los procesos de reordenación estructural observados en el laboratorio no podrían tener lugar sin la presencia de anarmonicidad en los movimientos vibracionales. La observación de que en muchos sistemas el desplazamiento cuadrático medio sigue una variación lineal con  $T$  hasta temperaturas próximas a  $T_g$ , donde cambia de pendiente, parece apoyar esta relación [62].

Otra característica interesante de los líquidos superenfriados es la presencia de funciones de relajación no exponenciales. Esta característica está relacionada con el carácter no Arrhenius de la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación y, en general, aquellos sistemas que muestran las mayores desviaciones del comportamiento de tipo Arrhenius son los que tienen también funciones de relajación con un carácter no exponencial mayor.

De forma empírica se utiliza la ley de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) para caracterizar esas funciones:

$$\phi(t) = A \cdot \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (0 < \beta \leq 1), \quad (3.3)$$

donde el factor  $\beta$  determina el mayor o menor carácter exponencial de la función. Aunque esta ecuación resulta útil para ajustar los datos experimentales, su interpretación en

términos físicos no es clara. Además, los datos muestran muy a menudo desviaciones respecto a la ecuación de KWW. En particular, ésta no reproduce el comportamiento correcto a tiempos cortos (frecuencias altas) [68].

El comportamiento no exponencial puede explicarse de dos formas distintas: O bien imaginando que existe un conjunto de entornos locales heterogéneos, en cada uno de los cuales la relajación es exponencial, pero tiene un tiempo de relajación distinto al de los otros entornos. O bien asumiendo que el líquido superenfriado es homogéneo y que todas las moléculas se relajan igual, pero en un modo intrínsecamente no exponencial. Su estudio es objeto de investigación actualmente, sin que existan pruebas definitivas a favor de una u otra hipótesis [69, 70].

### Propiedades a bajas temperaturas

Finalmente, conviene destacar también el interesante comportamiento que los vidrios presentan a temperaturas muy bajas (aprox.  $< 10$  K). En vista de que a estas temperaturas las propiedades térmicas dependen principalmente de fonones de baja frecuencia, insensibles a la estructura microscópica, cabe esperar *a priori* que el comportamiento del vidrio en este régimen, en lo que a dichas propiedades se refiere, sea muy parecido al del cristal. Sin embargo, Zeller y Pohl mostraron que esto no ocurre así y que los vidrios exhiben un comportamiento anómalo en lo que a la conductividad térmica y la capacidad calorífica a muy bajas temperaturas se refiere [71], como puede observarse en la figura 3.5.

En el cristal, la capacidad calorífica cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto cae como  $T^{-3}$ , de acuerdo con la teoría de Debye. A temperaturas mayores,  $C_p$  aumenta más rápidamente para finalmente aproximarse al límite clásico [49]. Por lo que respecta a la conductividad térmica, su variación con la temperatura puede interpretarse por medio de la siguiente ecuación, desarrollada a partir de la teoría cinética de los gases [49]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l, \quad (3.4)$$

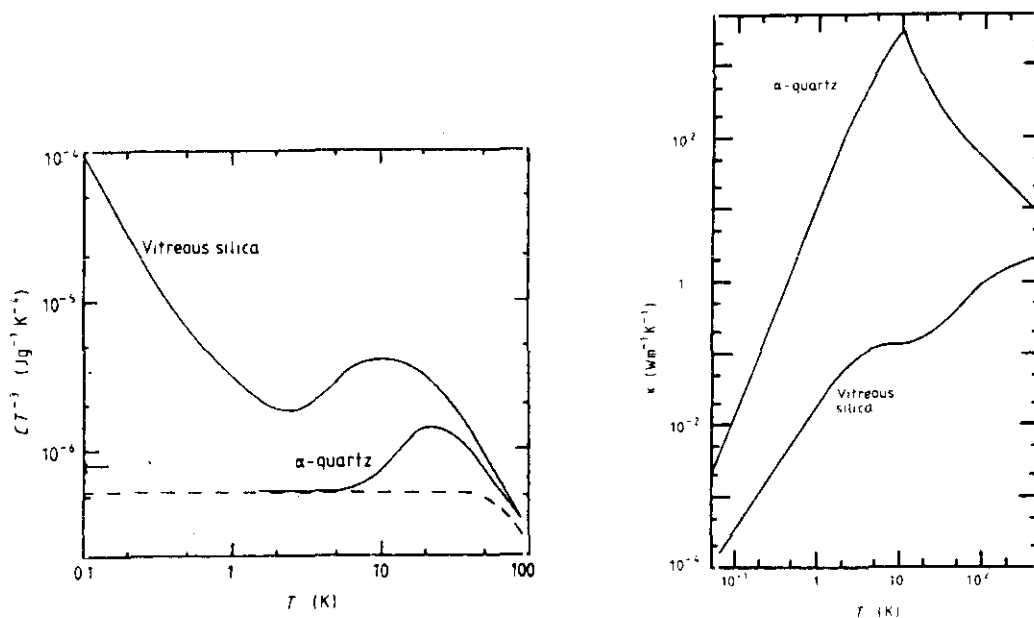
donde  $C$  es la capacidad calorífica por unidad de volumen,  $v$  la velocidad media de las partículas y  $l$  su recorrido libre medio. Debye la aplicó para describir la conductividad térmica en sólidos dieléctricos definiendo  $C$  como la capacidad calorífica de los fonones,  $v$  como su velocidad y  $l$  como su recorrido libre medio. Este último viene determinado principalmente por dos procesos: la dispersión geométrica y la dispersión por otros fonones. Los procesos de colisión de los fonones pueden describirse, de forma general, como:

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 + \mathbf{G}, \quad (3.5)$$

donde  $\mathbf{K}_1$  y  $\mathbf{K}_2$  son los vectores de onda de los dos fonones que colisionan,  $\mathbf{K}_3$  el vector

de onda del fonón resultante y  $\mathbf{G}$  un vector de la red recíproca. Existen dos tipos de procesos, los procesos normales o N, en los que  $\mathbf{G} = 0$ , y los procesos *umklapp* o U, en los que  $\mathbf{G} \neq 0$ , siendo estos últimos los relevantes para la resistividad térmica [72]. Para que el proceso U pueda ocurrir, los fonones 1 y 2 deben tener vectores de onda del orden de  $G/2$ . El número de fonones excitados es proporcional a  $T$  y a temperaturas altas una proporción grande de todas las colisiones serán procesos U, de modo que el número de colisiones es proporcional a  $T$  y  $l \propto 1/T$ , con lo que la conductividad térmica disminuye al aumentar la temperatura. A temperaturas muy bajas, el número de fonones con una energía adecuada para dar un proceso U se reduce de forma exponencial, por lo que  $l$  depende básicamente sólo de la dispersión geométrica. En este caso los fonones son dispersados por defectos del cristal o por la superficie de la muestra, de modo que  $l$  es independiente de la temperatura y tenemos que la conductividad térmica varía del mismo modo que la capacidad calorífica, esto es como  $T^3$ . En un cristal, por lo tanto, la conductividad térmica aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a una cierta temperatura  $\theta$ , para a continuación disminuir a medida que  $T$  sigue aumentando.

En un vidrio, en cambio, la capacidad calorífica es considerablemente mayor que en el cristal y varía de forma proporcional a  $T$  por debajo de  $\approx 1$  K, mientras que la conductividad térmica varía como  $T^{\approx 1.9}$  en ese intervalo, muestra una meseta aproximadamente entre 1 y 40 K dependiendo de la sustancia, y aumenta nuevamente para aproximarse a los valores correspondientes al cristal a temperaturas altas (figura 3.5).



**Figura 3.5:** Capacidad calorífica (izquierda) y conductividad térmica (derecha) de la sílice vítrea y de la forma cristalina  $\alpha$ -cuarzo frente a la temperatura. Figura tomada de la referencia [71].

Este comportamiento anómalo se da en materiales amorfos de muy distinto tipo y cabe atribuirlo a la existencia de excitaciones adicionales en el vidrio, las cuales dispersan los fonones y contribuyen así a la capacidad calorífica [71]. Esas excitaciones serían entonces el origen del pico bosónico. Se da este nombre a un modo o grupo de modos de baja frecuencia, que se observa mediante espectroscopía Raman o dispersión de neutrones en numerosos vidrios [73], y aparece como una contribución en exceso sobre la densidad de estados vibracionales de Debye que presenta el cristal. Aunque parece muy probable la existencia de una relación entre el pico bosónico y las anomalías térmicas exhibidas por los vidrios, la naturaleza y origen de estos modos todavía son poco conocidos. También se ha puesto de manifiesto recientemente la posible existencia de una correlación entre la fragilidad de un líquido y la importancia de las anomalías térmicas y el pico bosónico de su vidrio [74, 75, 76].

Aunque el origen de las anomalías térmicas todavía no ha sido esclarecido, éstas si han podido ser explicadas de forma fenomenológica mediante el modelo de sistemas de dos niveles o de efecto túnel [77, 78]. En este modelo se asume que en cualquier vidrio existe un cierto número de átomos que puede encontrarse en dos posiciones de equilibrio y que los átomos que ocupan uno de dos mínimos adyacentes pueden pasar al otro mínimo por medio del efecto túnel mecanocuántico. En el vidrio, al existir una gran variedad de entornos locales, tendremos también una gran variedad de estos estados de dos niveles, de modo que la distribución de las diferencias de energía entre los dos niveles es prácticamente constante en energía, lo que da lugar a la variación lineal del calor específico y a la variación con  $T^2$  de la conductividad térmica [77, 78]. Este modelo permite entender las anomalías térmicas de los vidrios por debajo de 1 K y la existencia de los estados de dos niveles parece fuera de toda duda [60]. Sin embargo, no existe todavía una descripción microscópica convincente de la naturaleza de esos estados, ni se entiende porqué su número es comparable en todos los vidrios, como indican los resultados de la teoría [78].

Este modelo ha sido extendido con el modelo de “potencial blando”, que, junto a los modos de túnel, incluye la existencia de vibraciones “blandas” en un potencial anarmónico [79, 80]. De este modo es posible dar cuenta también de la existencia en el vidrio de un mínimo en  $C_p/T^3$  y de la meseta que se observa en la conductividad térmica (ver figura 3.5).

Aunque estos modelos fenomenológicos resultan útiles para explicar el comportamiento anómalo de los vidrios a bajas temperaturas, ninguno de ellos proporciona una descripción microscópica de los fenómenos observados ni puede aplicarse a la transición vítrea. Para intentar entender la naturaleza de ésta es necesario recurrir a otras teorías, algunas de las cuales se describen brevemente a continuación.

### 3.1.2 Teorías y modelos

El hecho de que ciertas variables termodinámicas extensivas ( $V, S, H$ ) sean continuas en  $T_g$ , mientras que las cantidades diferenciales  $\alpha_T, C_p, \kappa_T$  muestran un salto, ha llevado a sugerir que la transición vítrea podría ser una transición de fase de segundo orden suavizada. Sin embargo, esta interpretación entra en conflicto con los aspectos cinéticos presentados anteriormente, pues en una transición de fase genuina no cabe esperar que la historia térmica del sistema induzca cambios en la temperatura de transición.

Por otra parte, en una transición de segundo orden deben cumplirse las relaciones de Ehrenfest:

$$\frac{dT_g}{dP} = T_g V_g \frac{\Delta\alpha_T}{\Delta C_p}, \quad (3.6)$$

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{\Delta\kappa_T}{\Delta\alpha_T}. \quad (3.7)$$

Sin embargo, experimentalmente se observa que mientras que la primera de estas ecuaciones sí se cumple en casi todos los casos, la segunda no, de modo que la relación de Prigogine-Defay:

$$R = \frac{\Delta\kappa_T \Delta C_p}{TV(\Delta\alpha_T)^2}, \quad (3.8)$$

no es uno como cabría esperar en una transición de segundo orden, sino que normalmente toma valores entre 2 y 5 [61].

La violación de la segunda relación de Ehrenfest tiene su origen en la naturaleza de no equilibrio de la transición. Este hecho, junto con la paradoja de Kauzmann ya comentada, ha sido interpretado por algunos autores como una indicación de que existe realmente una transición de fase termodinámica, quedando ésta oculta por la transición cinética observada en el laboratorio. Según esta interpretación, si fuera posible enfriar infinitamente despacio el líquido sin que se produjera la cristalización, podría observarse entonces esta transición termodinámica, la cual se produciría a la temperatura de Kauzmann. Esta idea ha sido aplicada por Gibbs y Di Marzio a un sistema de tipo polimérico utilizando un modelo de red, prediciendo una transición de segundo orden cuando el número de centros ocupados en la red es suficientemente grande y la entropía configuracional se hace cero [81].

Posteriormente, Adam y Gibbs desarrollaron otra teoría en la que se relacionan estas consideraciones sobre la entropía con los tiempos de relajación observados cerca de  $T_g$ . Estos autores explican estos procesos de relajación en términos de reordenaciones atómicas cooperativas, pues consideran que en un líquido viscoso el empaquetamiento de las moléculas es demasiado fuerte como para que una de ellas pueda moverse sin la cooperación de sus vecinas inmediatas. El tamaño mínimo de la región que debe reordenarse

cooperativamente aumenta al disminuir la temperatura, pues la densidad de empaquetamiento es mayor, de modo que la variación con la temperatura de los fenómenos de relajación está relacionada con la variación del tamaño de esas regiones [82]. Éste viene determinado por las restricciones configuracionales asociadas con el empaquetamiento amorfo, las cuales pueden describirse en términos de la entropía configuracional,  $S_c$ , de modo que:

$$\tau = \tau_0 \exp(C/TS_c), \quad (3.9)$$

donde  $\tau_0$  y  $C$  son constantes. La entropía configuracional viene dada por la ecuación:

$$S_c = \int_{T_K}^T \Delta C_p d \ln T, \quad (3.10)$$

de modo que cuando  $\Delta C_p$  es pequeño, como en el caso de los líquidos fuertes,  $S_c$  es prácticamente independiente de la temperatura y  $\tau$  obedece la ley de Arrhenius, mientras que cuando  $\Delta C_p$  es grande,  $S_c$  introduce un término dependiente de la temperatura en la ec. (3.9) y el tiempo de relajación muestra un comportamiento fuertemente no Arrhenius, en acuerdo con las observaciones experimentales presentadas antes.

Una de las primeras teorías que se desarrollaron sobre la transición vítrea, la del volumen libre, también predice la existencia de una transición de fase real a una temperatura cercana a  $T_K$ . En las teorías de volumen libre se considera que en el líquido superenfriado hay regiones de tipo líquido y de tipo sólido, existiendo un volumen libre  $V_f$  que es el que permite el movimiento difusivo. Éste se reparte en todo el sistema, existiendo en las regiones de tipo líquido huecos de tamaño variable que se redistribuyen por efecto del movimiento aleatorio de las moléculas. El transporte molecular ocurre por el paso de las moléculas a esos huecos, que deben superar un cierto tamaño crítico para que éste pueda darse, y ese tamaño sólo se alcanza gracias a la redistribución del volumen libre [83]. Así pues, el libre intercambio de volumen entre átomos "líquidos" es el responsable de las propiedades fluidas. En la teoría se postula que en el líquido  $V_f$  disminuye con la temperatura, mientras que en el vidrio, en cambio,  $V_f$  es independiente de la temperatura y cesa su redistribución en todo el sistema. Por lo tanto, a temperaturas bajas, la disminución del volumen libre lleva a la formación de grandes regiones de tipo sólido y la transición vítrea se produce cuando éstas cubren la muestra completamente (umbral de percolación).

Un enfoque alternativo es el propuesto por Goldstein, que considera que un fluido formado por  $N$  partículas está caracterizado por una superficie de energía potencial de  $(3N + 1)$  dimensiones que contiene numerosos mínimos de diferente profundidad [84], los cuales corresponden a ordenaciones mecánicamente estables de las  $N$  partículas. El mínimo más profundo corresponde al cristal perfecto, mientras que los otros mínimos corresponden a empaquetamientos amorfos. Por encima de la temperatura de fusión el

sistema explora ergódicamente todo el espacio, pero a medida que  $T$  disminuye el sistema queda confinado en los mínimos más profundos y la transición vítrea se produce cuando el sistema se ve atrapado en uno de esos mínimos. Esta teoría predice la existencia de "islas de movilidad" por debajo de  $T_g$ . En ellas se producirían reordenamientos locales que estarían asociados a relajaciones entre submínimos de un mismo mínimo global y darían lugar a la relajación  $\beta$  antes comentada, pero no a fenómenos difusivos de largo alcance. Estos últimos se producirían sólo por encima de  $T_g$  y consistirían en el salto desde un mínimo profundo del espacio topográfico a otro, siendo la energía de activación para este proceso mucho mayor que para el caso anterior [60, 85]. El distinto comportamiento de los líquidos fuertes y frágiles también tiene su contrapartida en esta visión topográfica de la transición vítrea. En los primeros, su carácter covalente impone severas restricciones en las posibles orientaciones de las moléculas, de modo que su superficie de energía potencial se caracteriza por tener pocos mínimos separados por barreras de potencial altas. En cambio, los líquidos frágiles se caracterizan por su "no direccionalidad", de modo que existen numerosos reordenamientos moleculares alternativos de energías similares, que dan lugar a una superficie de energía potencial formada por muchos mínimos separados por barreras de energía pequeñas. Esta abundancia de mínimos se traduce en una entropía configuracional y, en consecuencia, un salto en la capacidad calorífica [ec. (3.10)], mucho mayores que para los líquidos fuertes. En el caso de las sustancias con enlace de hidrógeno, el comportamiento es excepcional. Mientras que presentan un gran salto en la capacidad calorífica, lo que *a priori* indicaría una extrema fragilidad, la variación de su viscosidad con la temperatura sigue un comportamiento intermedio (figura 3.2). Esto se debe a que el grado de fragilidad es proporcional a  $\Delta\mu/\Delta C_p$ , siendo  $\Delta\mu$  la altura de la barrera entre mínimos [62]. En el caso de líquidos con enlace de hidrógeno, la reordenación cooperativa implica la ruptura de uno o varios enlaces de hidrógeno, de modo que  $\Delta\mu$  será alto. Por lo tanto, se puede decir que estos líquidos son termodinámicamente frágiles (muchos mínimos,  $\Delta C_p$  alto) y cinéticamente fuertes (barreras de potencial altas), resultando un comportamiento intermedio para la viscosidad en el diagrama de Angell [64].

En los últimos años se ha desatado un gran interés en el estudio teórico de los aspectos dinámicos de la transición vítrea, centrado principalmente en la teoría de acoplamiento de modos [86]. Ésta permite entender la existencia de tiempos de correlación divergentes en la ausencia de longitudes de correlación o susceptibilidades divergentes, las cuales no se han observado experimentalmente. Esta teoría se basa en la existencia de un mecanismo de retroalimentación no lineal para las correlaciones de densidad en el fluido. La función de correlación de las fluctuaciones de densidad,  $\Phi(t)$ , puede escribirse entonces en términos de una ecuación diferencial de segundo orden no lineal y amortiguada, en la que el acoplamiento de la densidad con otros modos, tales como las corrientes longi-

tudinales y transversales, se describe mediante una función memoria,  $M(t)$  [60]. En su versión idealizada, la teoría predice una divergencia de los tiempos de relajación a una temperatura crítica,  $T_c$ . Esta divergencia no ocurre experimentalmente, de modo que la teoría ha sido modificada para incluir en ella acoplamientos secundarios que hacen que se den procesos activados por debajo de  $T_c$ , pudiendo así continuar la relajación hasta temperaturas mucho menores, en concordancia con las observaciones. La teoría indica también la existencia de dos procesos de relajación (uno de ellos decae rápidamente y el otro de forma lenta, y sus tiempos de relajación se separan más y más a medida que nos acercamos a la temperatura crítica), y hace diversas predicciones sobre la forma y propiedades que tendrá cualquier función de correlación relacionada con  $\Phi(t)$  en uno y otro régimen y por encima y por debajo de  $T_c$  [86]. Se han realizado tests en profundidad de la teoría mediante simulaciones de mezclas binarias de esferas de Lennard-Jones, indicando que muchas de sus predicciones se cumplen, aunque existen algunas inconsistencias [87, 88]. Experimentalmente, la teoría de acoplamiento de modos se ha aplicado, sobre todo, en el estudio de la relajación de líquidos frágiles, encontrándose que varias de sus predicciones también se observan en las medidas de dispersión de luz [89, 90] o de neutrones [91]. Este éxito ha llevado a extender también su uso a la interpretación de las medidas realizadas en líquidos fuertes, a priori menos aptos a ser descritos por dicha teoría [92]. Sin embargo, otros autores cuestionan ese éxito, sugiriendo que el acuerdo entre teoría y experimento se debe principalmente al tipo de análisis realizado [93, 94]. Aunque los fallos señalados por estos autores han sido atribuidos al uso de la versión idealizada de la teoría de acoplamiento de modos, indicando que pueden subsanarse utilizando la versión extendida de dicha teoría [95, 96], estudios recientes muestran un desacuerdo incluso cualitativo con alguna de sus predicciones [97, 98]. Estas contradicciones ejemplifican las complicaciones inherentes al estudio de la transición vítrea. La extensión de la teoría a líquidos moleculares formados por moléculas lineales o rígidas [99, 100], puede suponer un primer paso en la dirección adecuada para solventar dichas contradicciones, al permitir un análisis más adecuado de los datos experimentales.

Finalmente, la última teoría que se comentará aquí apela a la idea de la frustración geométrica. En ella se postula que en el líquido existe una estructura local preferente que podría dar lugar a una estructura cristalina ideal, pero que resulta incompatible con el espacio tridimensional [101]. Se basa en el hecho de que para partículas esféricas la estructura local ideal es icosaédrica, de modo que cabe pensar que en el líquido existen agregados de ese cristal ideal cuyo crecimiento se ve frustrado por la imposibilidad geométrica de llenar el espacio con icosaedros. Esa frustración evita la formación de una estructura completamente ordenada con orden de largo alcance, y el balance entre el crecimiento de una fase ordenada y la frustración inducida que acompaña a ese crecimiento lleva a la formación de dominios, lo cual, a su vez, se traduce en un proceso de



relajación muy lento [101].

Aunque existen otros modelos que también se han empleado con la intención de entender la naturaleza de la transición vítrea (véase las referencias [60] y [63]), las teorías aquí descritas sirven para mostrar las ideas más relevantes que han contribuido a mejorar la comprensión de este fenómeno, así como su complejidad. De hecho, no existe aún ninguna teoría capaz de dar cuenta de todos los aspectos de la transición vítrea, posiblemente debido a que ésta combina rasgos cinéticos y termodinámicos, de modo que cualquier teoría que pretenda explicar todas las características comentadas a lo largo de este capítulo debe incorporar ambos [60]. En cualquier caso, para alcanzar dicho objetivo parece imprescindible mejorar nuestro estado actual de conocimiento sobre el papel que juega el desorden, ya sea de naturaleza estructural o dinámica, en la transición vítrea y en las propiedades anómalas de los vidrios. Ése ha sido nuestro propósito en este trabajo: contribuir a ampliar ese saber estudiando en profundidad un vidrio que presenta diversos grados de desorden, como se muestra a continuación.

## 3.2 Fases condensadas del etanol: estructura, dinámica y transición vítrea

### 3.2.1 Introducción y diagrama de fases

En condiciones normales, el etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) es un líquido de bajo peso molecular ampliamente usado en la industria química, especialmente como disolvente. Su punto de ebullición es  $T_e = 351.4 \text{ K}$  y su punto de fusión es  $T_f = 159.0 \text{ K}$  [102]. Sin embargo, resulta relativamente sencillo enfriar el líquido por debajo de su punto de fusión y obtener el vidrio; basta para ello emplear un ritmo de enfriamiento superior a unos 10 grados por minuto. La temperatura de transición vítrea, conocida desde los años 20, es  $T_g \approx 96 - 97 \text{ K}$  [103]. Además, hace ya dos décadas, O. Haida y col. descubrieron que además de la fase vítrea habitual era posible obtener una segunda fase cristalina metaestable, a la que llamaron cristal-II [104]. Mediante un exhaustivo estudio calorimétrico del comportamiento térmico del etanol por debajo de la temperatura de fusión, comprobaron que esta fase se obtiene cuando se enfría el líquido a un ritmo de aproximadamente  $2 \text{ K/min}$ , lo suficientemente rápido como para que no se forme el cristal estable (cristal-I), pero no lo bastante como para obtener el vidrio. O también puede obtenerse mediante recristalización del líquido superenfriado a una temperatura de unos  $115 \text{ K}$ . A partir de sus medidas de calor específico, estos autores concluyeron que el cristal-II era un cristal plástico, esto es, un sistema desordenado orientacionalmente debido al movimiento rotacional de sus moléculas, pero con orden posicional de largo

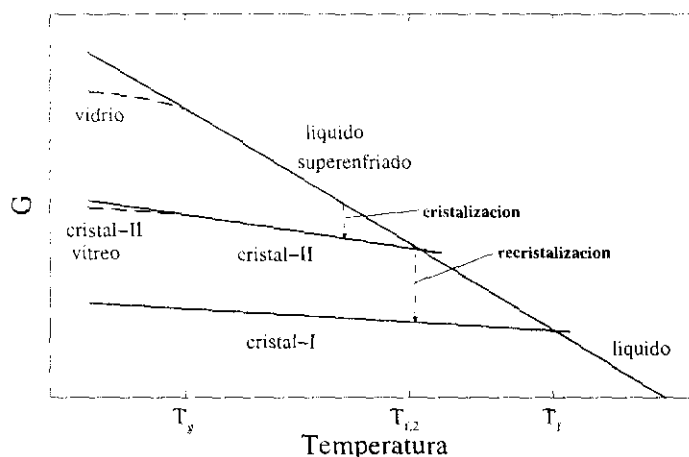
alcance [105]. Además, dicha fase también experimenta una transición vítrea a la misma temperatura que el líquido superenfriado, exhibiendo un salto en la capacidad calorífica muy semejante al correspondiente a la transición vidrio-líquido a  $\approx 97$  K y formando un cristal vítreo que tiene una entropía intermedia entre la del vidrio y la del cristal estable [104]. La transición vítrea en el cristal plástico estaría asociada al congelamiento de las rotaciones moleculares, quedando las moléculas dispuestas en orientaciones aleatorias. Por lo tanto, de ahora en adelante, para distinguir entre ambas fases vítreas utilizaré el término de vidrio orientacional para referirme a ésta última y el de vidrio amorfo, o simplemente vidrio, para designar al sistema completamente desordenado. En la figura 3.6 se representa de forma esquemática el diagrama de fases del etanol a bajas temperaturas dado por Haida y col., mostrando las distintas fases en que puede hallarse por debajo de  $T_f$  y la relación existente entre sus energías libres. Para evitar cualquier confusión, el gráfico inferior (figura 3.7) resume los diversos estados que hemos estudiado y los términos empleados para designar cada uno de ellos en el presente trabajo.

La dinámica de las diversas fases mostradas en la figura 3.7 fue estudiada inicialmente mediante resonancia magnética nuclear (RMN) por T. Eguchi y col., que comprobaron que no se observa ninguna discontinuidad a la temperatura de transición vítrea y que el comportamiento de ambos vidrios (amorfo y orientacional) es muy parecido, diferenciándose claramente del que presenta el cristal estable [106]. Por lo tanto, los movimientos moleculares en una y otra fase vítrea deben guardar una gran semejanza entre sí, a pesar de la ausencia de simetría traslacional en el vidrio amorfo.

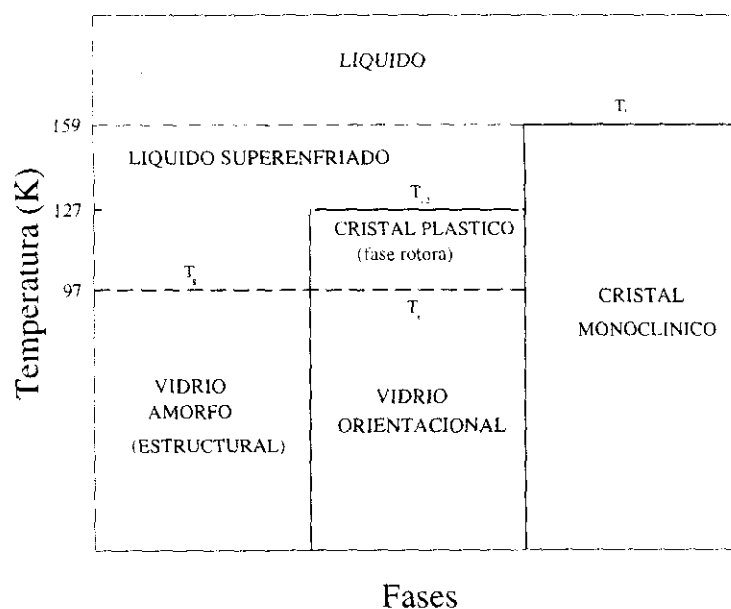
El etanol presenta, en suma, dos estados vítreos diferentes, uno de ellos completamente amorfo y otro carente de orden orientacional pero con simetría traslacional. Esto hace de él un excelente sistema de estudio para determinar el papel jugado por los distintos grados de libertad (posicionales y orientacionales) en la dinámica de los vidrios. Este hecho es el que ha motivado el interés de nuestro grupo por este material y lo que nos ha llevado a investigar en profundidad su estructura y dinámica.

### 3.2.2 Estructura

Así, A. Srinivasan y col. estudiaron mediante difracción de rayos X la estructura de ambas fases vítreas, además de la ya conocida del cristal estable [107]. Este último es un cristal monoclinico, perteneciente al grupo espacial  $Pc$ , cuya celda unidad contiene cuatro moléculas, de las cuales dos son independientes y forman una unidad asimétrica. De ellas, una se encuentra en la conformación *gauche* y otra en la *trans*. Las moléculas se unen mediante enlaces de hidrógeno formando cadenas paralelas e infinitas en zigzag [108], como se muestra en la figura 3.8, donde puede verse el empaquetamiento de las moléculas en el cristal y los enlaces de hidrógeno que se forman entre ellas.



**Figura 3.6:** Representación esquemática del diagrama de fases del etanol en términos de la energía de Gibbs, adaptado de la referencia [104]. La fase estable por debajo de  $T_f = 159$  K es el cristal monoclinico (cristal-I). Enfriando el líquido rápidamente se evita la cristalización y se obtiene el líquido superenfriado, el cual muestra la transición vítrea a  $T_g = 97$  K, formando un vidrio en el sentido habitual de la palabra, completamente desordenado. Si se mantiene el líquido superenfriado a una temperatura entre 105 y 125 K este cristaliza en una fase plástica (cristal-II). Cuando esta fase se enfría se observan las anomalías térmicas características de la transición vítrea a la misma temperatura  $T_g$  que antes. Esa transición vítrea está asociada en este caso a la congelación de los grados de libertad rotacionales. Cuando se calienta el cristal-II por encima de unos 125 K, éste funde rápidamente ( $T_{f,2} \approx 127$  K) y recristaliza a continuación en la forma estable (cristal-I). La fase plástica (cristal-II) puede obtenerse también directamente, sin pasar por el vidrio completamente desordenado, enfriando el líquido superenfriado a un ritmo de unos 2 K/minuto.



**Figura 3.7:** Esquema de las fases del etanol estudiadas en esta tesis.

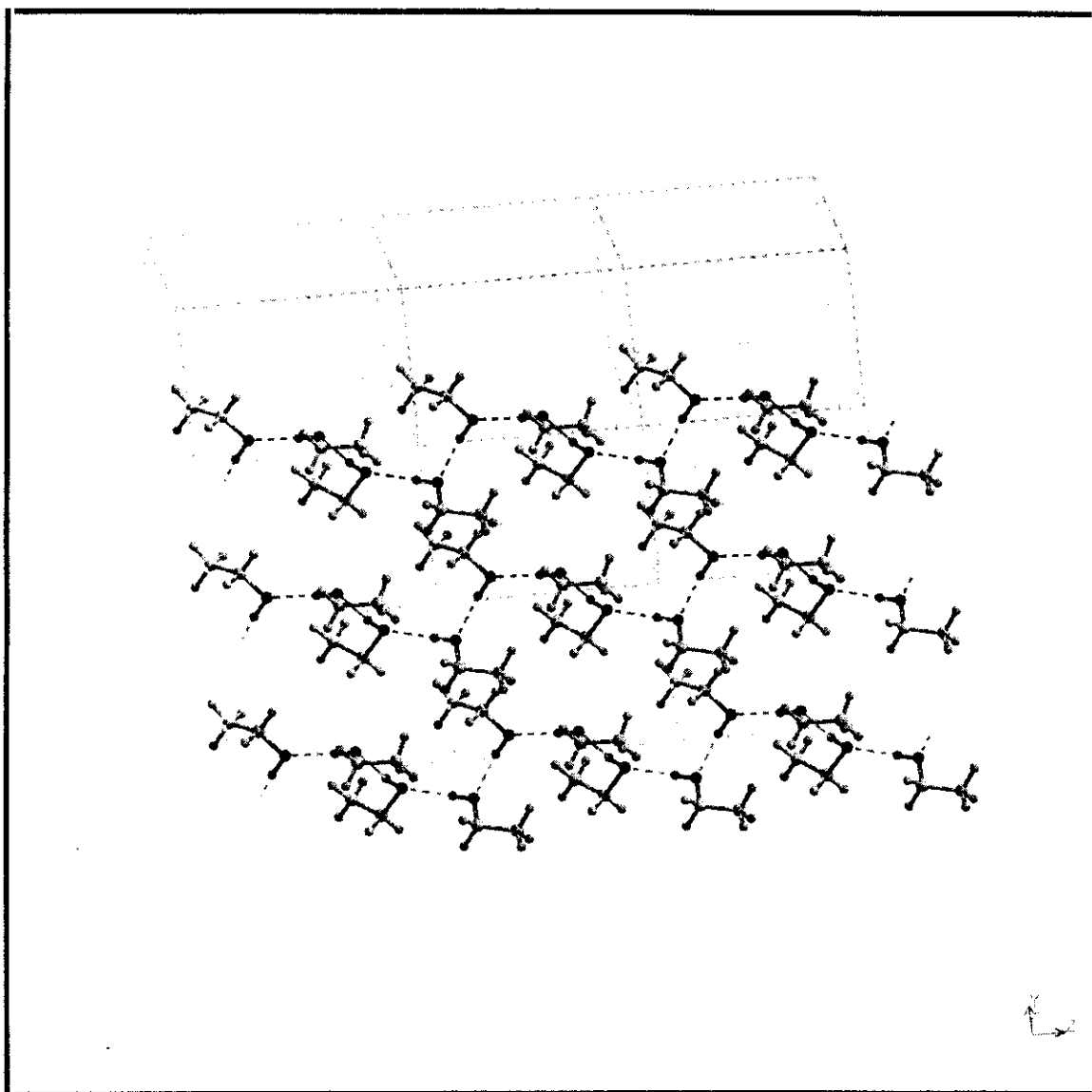
Por lo que respecta al vidrio, su factor de estructura es muy parecido al del líquido, el cual ha sido estudiado a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X [109, 110] y de neutrones [111]. Sus características son también semejantes a las ya observadas en el metanol líquido [112] y pueden interpretarse, por analogía a la estructura cristalina, considerando que en el líquido existen cadenas de diversas longitudes formadas por moléculas unidas mediante enlaces de hidrógeno, los cuales se rompen y reforman continuamente [109, 110, 111]. Sin embargo, también se han sugerido interpretaciones alternativas que consideran que en el líquido predominan los agregados moleculares cerrados (“clusters”) [113]. Este punto se tratará en más profundidad en el capítulo 5, en conexión con los datos obtenidos mediante simulación.

Finalmente, el patrón de difracción del vidrio orientacional fue asignado a una estructura cúbica centrada en el cuerpo con una constante de red  $a = 5.381 \text{ \AA}$  a 80 K [107]. Mediante espectroscopía Raman, también se demostró la existencia de un fuerte desorden estático y la ausencia de movimientos rotacionales importantes en esta fase, así como la similitud existente entre los espectros de ambos vidrios, confirmando de este modo los resultados obtenidos anteriormente mediante resonancia magnética nuclear [106].

Estos resultados se completaron con medidas de difracción de neutrones realizadas en el difractómetro D4B para líquidos y materiales amorfos del instituto Laue-Langevin (ILL)<sup>†</sup>. En este experimento se utilizó una muestra comercial de etanol deuterado (99.8% de pureza), contenido en una celda de vanadio de 0.5 mm de radio interior y 0.6 mm de radio exterior. El etanol líquido se enfrió rápidamente por debajo de 80 K a un ritmo de  $\approx 20 \text{ K/min}$  en un criostato naranja, obteniendo así el vidrio. El cristal plástico se obtuvo a partir de esta fase, simplemente calentándola hasta una temperatura entre 105 y 120 K y manteniendo después el líquido superenfriado a dicha temperatura durante varias horas. La formación de la fase plástica puede seguirse *in situ* observando el crecimiento del intenso pico situado a  $Q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$ , que aparece en la misma región que el primer pico del factor de estructura del vidrio, pero es mucho más intenso y estrecho. Además, como los dos primeros picos del cristal monoclinico aparecen a  $1.55$  y  $1.80 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente, también puede verificarse fácilmente cuándo comienza la recristalización que produce el cristal estable, el cual puede formarse si se mantiene la muestra a temperaturas cercanas o superiores a 120 K durante suficiente tiempo. El vidrio orientacional se obtiene directamente a partir del cristal plástico, simplemente enfriando éste por debajo de 97 K para congelar las rotaciones de la fase rotora. Cada una de las cinco fases así alcanzadas (líquido, vidrio, cristal plástico, vidrio orientacional y cristal monoclinico) se midió durante varias horas, utilizando las dos longitudes de onda estándar de D4B, 0.5 y 0.7  $\text{\AA}$  [114].

---

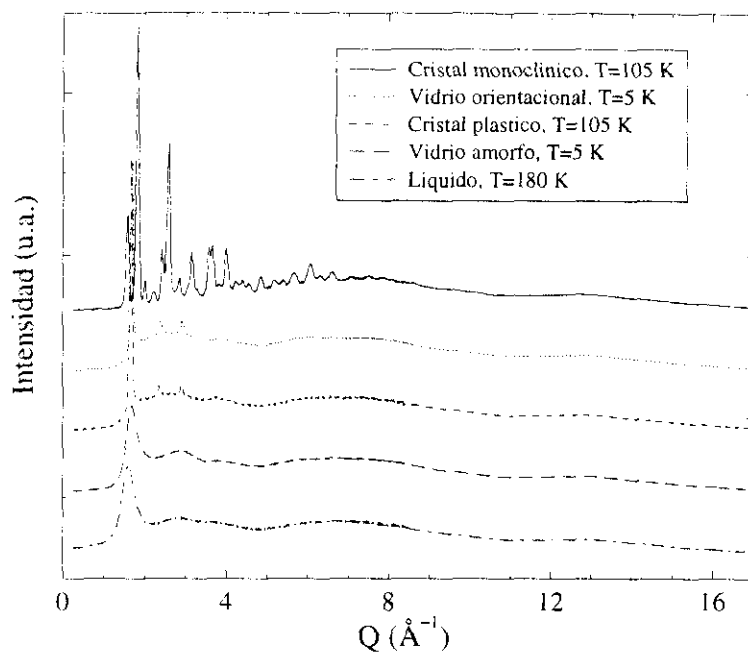
<sup>†</sup>En la página *web* del ILL (<http://www.ill.fr>) hay una descripción completa del instituto y de los instrumentos disponibles.



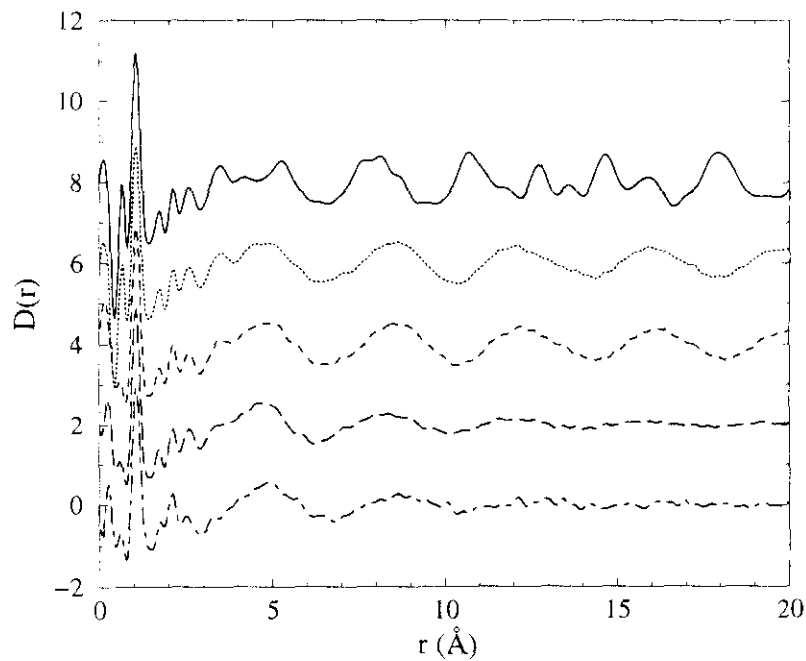
**Figura 3.8:** Estructura cristalina del etanol. Las líneas a trazos muestran los enlaces de hidrógeno que se forman, dando lugar a la aparición de cadenas paralelas a lo largo del eje *c*.

En la figura 3.9 se muestra un ejemplo de los resultados brutos obtenidos para cada fase, indicando las temperaturas a las que se realizaron las mediciones. Como puede observarse en ella, los factores de estructura del líquido y el vidrio son muy parecidos, como cabe esperar a partir de la descripción hecha anteriormente del vidrio como un líquido “congelado”. La principal diferencia entre ambos es la posición del primer pico, que en el vidrio aparece a  $1.66 \text{ \AA}^{-1}$ , mientras que en el líquido se encuentra a  $1.59 \text{ \AA}^{-1}$ . Este hecho simplemente refleja el efecto de la expansión térmica. La mayor densidad del vidrio se traduce en una distancia intermolecular algo menor y, en consecuencia, el primer pico del factor de estructura se desplaza a valores de  $Q$  mayores. De forma análoga, el cristal plástico y el vidrio orientacional también presentan patrones de difracción muy similares. En este caso se observa un pico de Bragg intenso situado entre  $1.65$  y  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ , dependiendo de la temperatura, y cuatro picos adicionales por encima. La indexación de estos picos confirma la estructura b.c.c. de las dos fases y da una constante de red de  $5.32 \text{ \AA}$  para el cristal plástico a  $105 \text{ K}$  y de  $5.28 \text{ \AA}$  para el vidrio orientacional a  $5 \text{ K}$ . Finalmente, el cristal estable presenta un patrón de difracción que concuerda bien con la estructura monoclinica  $Pc$  descrita por Jönsson [108]. Después de realizar las correcciones habituales para eliminar los efectos debidos a la dispersión de la celda de vanadio, la autoatenuación y la dispersión múltiple [115], las secciones eficaces medidas se normalizaron utilizando como referencia la intensidad dispersada por una barra de vanadio del mismo diámetro que la muestra y, a continuación, se obtuvo la función  $D(r)$  mediante una transformada de Fourier [ec. 2.75)]. En la figura 3.10 se representa esa función de correlación en el espacio real para los cinco estados estudiados. Por debajo de  $1.7 \text{ \AA}$  la estructura de las cinco fases es prácticamente idéntica, pues esas distancias corresponden a correlaciones intramoleculares. Entre esa distancia y unos  $3\text{--}4 \text{ \AA}$ , la función contiene contribuciones intramoleculares e intermoleculares, pudiéndose apreciar ya alguna diferencia entre las curvas mostradas. Sin embargo, la complejidad de la contribución intramolecular y el error de las curvas para distancias cortas (la resolución de D4B es peor para valores de  $Q$  altos) hacen imposible analizar en detalle esta región. Para distancias mayores, cada una de las curvas muestra un comportamiento característico relacionado con su mayor o menor grado de orden, como se explica a continuación.

En el cristal monoclinico, el orden de largo alcance característico de una estructura periódica se ve claramente en la primera curva de la figura 3.10, que presenta un patrón complejo con múltiples picos que engloban todas las correlaciones interatómicas posibles. En cambio, las curvas correspondientes al vidrio orientacional y al cristal plástico muestran un comportamiento oscilatorio, pero no presentan picos definidos. La distancia entre las oscilaciones es prácticamente la misma en ambos casos:  $3.74$  y  $3.78 \text{ \AA}$ , respectivamente, y concuerda con la distancia característica  $R = 2\pi/Q_p$  que se deriva



**Figura 3.9:** Funciones de intensidad  $I(Q)$ , medidas para (de abajo arriba) el líquido, el vidrio amorfo, el cristal plástico, el vidrio orientacional y el cristal monoclinico.



**Figura 3.10:** Comparación de las funciones de correlación  $D(r)$  correspondientes a las cinco fases estudiadas. Se han empleado los mismos estilos de línea que en la figura 3.9 y las curvas se han desplazado dos unidades a lo largo del eje  $y$  para facilitar su visión.

de la posición  $Q_p$  del primer pico del factor de estructura. Dicho pico corresponde a la reflexión  $[110]$ , de modo que la separación entre las oscilaciones corresponde a la distancia entre esos planos en la estructura cristalina b.c.c. del vidrio orientacional y la fase rotora. Esas oscilaciones pueden explicarse bien mediante un modelo aleatorio en el que cada molécula se sitúa en un nodo de la red cristalina con una orientación al azar. Sin embargo, por debajo de  $\approx 4 \text{ \AA}$  existen discrepancias entre los resultados de dicho modelo y las curvas experimentales, lo que indica la existencia de correlaciones orientacionales entre moléculas vecinas. En el vidrio y en el líquido también se observa un comportamiento inicial oscilatorio muy similar al de las dos fases cúbicas, lo que indica que la estructura local en ambos casos es muy parecida. La principal diferencia aparece a distancias mayores, donde la ausencia de orden traslacional de largo alcance en el vidrio y en el líquido se traduce en una amortiguación de dichas oscilaciones y en la desaparición de cualquier correlación para distancias superiores a  $15 \text{ \AA}$  en el caso del vidrio y a  $10 \text{ \AA}$  para el líquido.

Estas conclusiones fueron confirmadas posteriormente en un nuevo experimento realizado en el difractómetro D2B (difractómetro de dos ejes de alta resolución) del ILL. En este experimento se utilizó una longitud de onda incidente  $\lambda = 2.398 \text{ \AA}$ , con lo que el rango de vectores de onda accesibles es mucho menor que antes, pero la resolución angular mejora sensiblemente, lo cual es especialmente adecuado a la hora de realizar un análisis de Rietveld de los picos de Bragg. Las condiciones experimentales y el procedimiento para obtener las distintas fases fueron análogas a las del experimento previo, pero en este caso sólo se tomaron medidas sobre las tres fases cristalinas. Estas medidas permitieron refinar las constantes de red obtenidas previamente para el cristal monoclinico, el cristal plástico y el vidrio orientacional [116].

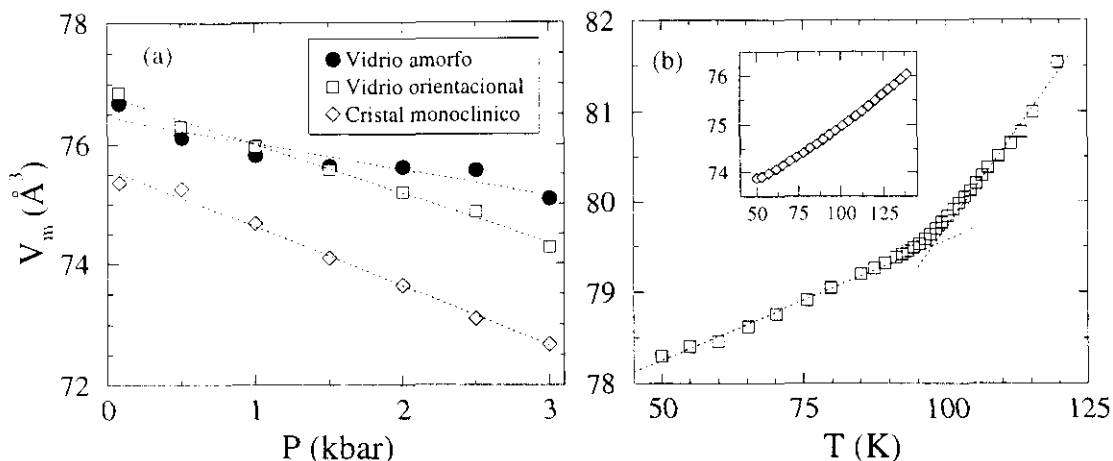
La variación de estos parámetros estructurales en función de la temperatura o la presión fue objeto de estudio en otro experimento realizado en el difractómetro de dos ejes D1B, también en el ILL.

La primera serie de medidas se hizo introduciendo la muestra de etanol deuterado en una celda de presión estándar de TiZr, capaz de soportar presiones de hasta 5 kbar y que utiliza He como gas presurizante. La longitud de onda incidente elegida fue  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$  y el multidetector se colocó cubriendo el rango angular  $30\text{-}110^\circ$ , que corresponde a  $1.3 \text{ \AA}^{-1} < Q < 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Las tres fases estudiadas en este experimento: vidrio, vidrio orientacional y cristal monoclinico, se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento que antes, y para cada una de ellas realizamos una serie de medias a 80 K y varias presiones entre 0.08 y 3 kbar. La variación con la presión de las constantes de red del vidrio orientacional y el cristal monoclinico se obtuvo a partir del análisis de Rietveld de sus patrones de difracción correspondientes [117]. En el caso de la fase vítrea se siguieron dos métodos para determinar la variación del volumen con la presión. El primero se



basa en interpretar el primer pico de difracción del vidrio en términos de una distancia característica, de modo que la variación de su posición permite estimar el cambio en la densidad. El segundo consiste en realizar la transformada de Fourier de la función diferencia  $\Delta S_i(Q) = S_i(Q) - S_0(Q)$ , donde  $S_0(Q)$  es el factor de estructura medido en condiciones normales y  $S_i(Q)$  es el correspondiente a un estado particular. De este modo se cancelan la mayor parte de los errores sistemáticos y puede obtenerse la cantidad  $-4\pi(\rho_i - \rho_0)$  a partir de la transformada de  $\Delta S_i(Q)$  [ec. (2.75)]. Aunque ninguno de estos dos métodos puede proporcionar datos tan precisos como los obtenidos a partir del análisis de Rietveld de las fases cristalinas, ambos dan resultados consistentes entre sí y proporcionan una buena estimación del volumen molecular,  $V_m$ . En la figura 3.11(a) se muestra la variación de éste frente a la presión para las tres fases sólidas. Los puntos experimentales fueron ajustados a una línea recta, lo que da valores para la pendiente de  $-0.977$ ,  $-0.827$  y  $-0.445 \text{ Å}^3/\text{kbar}$  para el cristal monoclinico, el vidrio orientacional y el vidrio amorfo, respectivamente. Estos resultados son sorprendentes, pues *a priori* cabría esperar el comportamiento contrario, ya que intuitivamente uno imagina que el cristal ordenado presentará una mayor resistencia a cambiar su volumen. El pequeño valor obtenido para el vidrio puede atribuirse, en parte, al mayor error cometido en el cálculo de su densidad, al ser evaluada mediante los métodos antes comentados, que están sujetos a mayores incertidumbres que el análisis de Rietveld empleado en los otros dos casos. Para éstos, la variación del volumen con la presión es muy parecida. El hecho de que el cristal ordenado tenga una pendiente mayor que el cristal orientacionalmente desordenado puede tener su origen en las diferentes estructuras locales de ambos y la mayor o menor capacidad de éstas para comprimirse a medida que aumenta la presión. Sin embargo, el desconocimiento de las correlaciones orientacionales entre moléculas vecinas en el vidrio orientacional hace imposible dar una explicación cuantitativa de esta observación.

La segunda serie de medidas se realizó a presión ambiente, utilizando un contenedor normal de vanadio de 6 mm de diámetro, y únicamente sobre las muestras cristalinas (fase rotora/vidrio orientacional y cristal monoclinico). Para ambas muestras se tomaron espectros de difracción en un amplio rango de temperaturas, a partir de los cuales se obtuvo la variación con la temperatura de sus respectivas constantes de red mediante un análisis de Rietveld. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.11(b). En el caso del cristal monoclinico no se observa nada remarcable y el volumen molecular varía linealmente con la temperatura. En cambio, el cristal desordenado orientacionalmente muestra un claro cambio de comportamiento en torno a  $T_g$ , que implica un salto en la expansividad térmica análogo al observado en la capacidad calorífica. La transición entre el cristal plástico y el vidrio orientacional muestra, por tanto, todas las características atribuidas habitualmente a la transición vítrea canónica. Las líneas punteadas de la



**Figura 3.11:** (a) Variación del volumen molecular del cristal monoclinico (diamantes blancos), el vidrio orientacional (cuadrados blancos) y el vidrio amorfo (círculos negros) en función de la presión. Las líneas de puntos muestran los ajustes lineales obtenidos a partir de esos puntos. (b) Cambio del volumen molecular del cristal desordenado orientacionalmente (vidrio orientacional / cristal plástico) con la temperatura. Las líneas de puntos muestran el comportamiento obtenido ajustando los datos que se encuentran 15 grados por encima o por debajo de la temperatura de transición vítrea. El recuadro interior muestra el volumen de la celda unidad del cristal monoclinico frente a la temperatura.

figura corresponden a dos ajustes lineales de los datos a temperatura alta ( $T > 105$  K) y baja ( $T < 90$  K), respectivamente. Ambas se cruzan en  $T = 97.7$  K, coincidiendo con la temperatura de transición vítrea determinada mediante calorimetría. A partir del cambio en la pendiente de ambas curvas, puede determinarse la variación del coeficiente de expansión térmica,  $\alpha_T = d \ln V_m / dT$ . Por encima de  $T_g$ ,  $\alpha_T \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , del mismo orden que en el líquido [118], y por debajo,  $\alpha_T \approx 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Esto da un cambio en la expansividad en  $T_g$  de  $\Delta\alpha_T = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Y sustituyendo este valor en la ecuación (3.6), junto con  $\Delta C_p \approx 23 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [104], obtenemos  $dT_g/dP \approx 15 \text{ K/kbar}$ . Este valor resulta mayor que el calculado para la transición vítrea correspondiente al líquido normal, el cual se ha evaluado a partir de los resultados del experimento realizado en D4B. Aunque la precisión de estos datos es mucho menor, puede estimarse que  $V_m(T_g) \approx 77 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_T(T > T_g) \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , y  $\alpha_T(T < T_g) \approx 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , con lo que utilizando  $\Delta C_p \approx 35 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [104], tenemos que  $dT_g/dP \approx 10 \text{ K/kbar}$  para la transición canónica, que concuerda bastante bien con el resultado obtenido por Hugo y col. mediante calorimetría,  $dT_g/dP \approx 8 \text{ K/kbar}$  [119], confirmando así la validez de la ecuación (3.6) para esta transición. Además, este resultado concuerda con la variación de los volúmenes molares de los vidrios amorfo y orientacional con la presión, indicando que la influencia de ésta es algo mayor para el sistema desordenado orientacionalmente que para la fase completamente amorfa.

### 3.2.3 Dinámica

Tras determinar la estructura de todas las fases condensadas del etanol y establecer claramente el método adecuado para obtener cada una de ellas y monitorizar su formación, el siguiente paso consistió en investigar su dinámica empleando también la espectroscopía de neutrones. Con este objetivo se realizaron dos experimentos en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6, en el Instituto Laue-Langevin. Los detalles experimentales, así como los resultados obtenidos se detallan a continuación.

El primero de los experimentos se realizó seleccionando la longitud de onda incidente  $\lambda = 5.1$  Å y utilizando una muestra comercial de etanol completamente deuterado, que se introdujo en un portamuestras de aluminio plano de 2.12 mm de espesor, 40 mm de altura y 28 mm de ancho. La muestra se enfrió rápidamente hasta 30 K para formar el vidrio amorfo y éste se midió a 30 y 90 K. Posteriormente el vidrio se calentó lentamente, empezando a observarse la aparición del cristal plástico a partir de 105 K, temperatura a la cual se hizo un recocido. La creación de esta fase puede seguirse observando los espectros integrados en energía, que permiten evaluar de forma aproximada  $S(Q)$ , de modo que el crecimiento del primer pico del cristal plástico a  $Q \approx 1.65$  Å<sup>-1</sup> es un claro indicio de su formación. Ésta tarda unas 10 horas en completarse a 105 K, pudiéndose determinar el fin del proceso comprobando que el primer pico ha dejado de evolucionar. El cristal plástico así conseguido se enfrió hasta 30 K para formar el vidrio orientacional, midiéndose su espectro a dicha temperatura. Posteriormente se realizaron varias medidas entre 90 y 120 K, temperatura a la cual el cristal plástico recrystaliza en la forma monoclinica estable. Ésta se midió a 30 y 105 K, completándose esta parte del experimento con medidas del portamuestras vacío y una muestra estándar de vanadio. En una segunda parte se utilizó una muestra de etanol normal, esto es, hidrogenado. La elevada longitud de dispersión incoherente del hidrógeno hace necesario trabajar con muestras pequeñas, para minimizar en la medida de lo posible el efecto de la dispersión múltiple, de modo que ahora se utilizó un portamuestras plano de 0.62 mm de espesor. El procedimiento seguido fue exactamente igual al descrito para la muestra deuterada, estudiándose las mismas fases y a las mismas temperaturas que antes. En este caso, al ser la dispersión principalmente incoherente<sup>†</sup> no resulta tan sencillo como antes controlar su aparición, de modo para obtener cada fase se siguió el mismo proceso empleado con el etanol deuterado. Posteriormente, una comparación detallada de los espectros integrados en energía nos permitió confirmar la adecuada formación de cada una de las fases estudiadas.

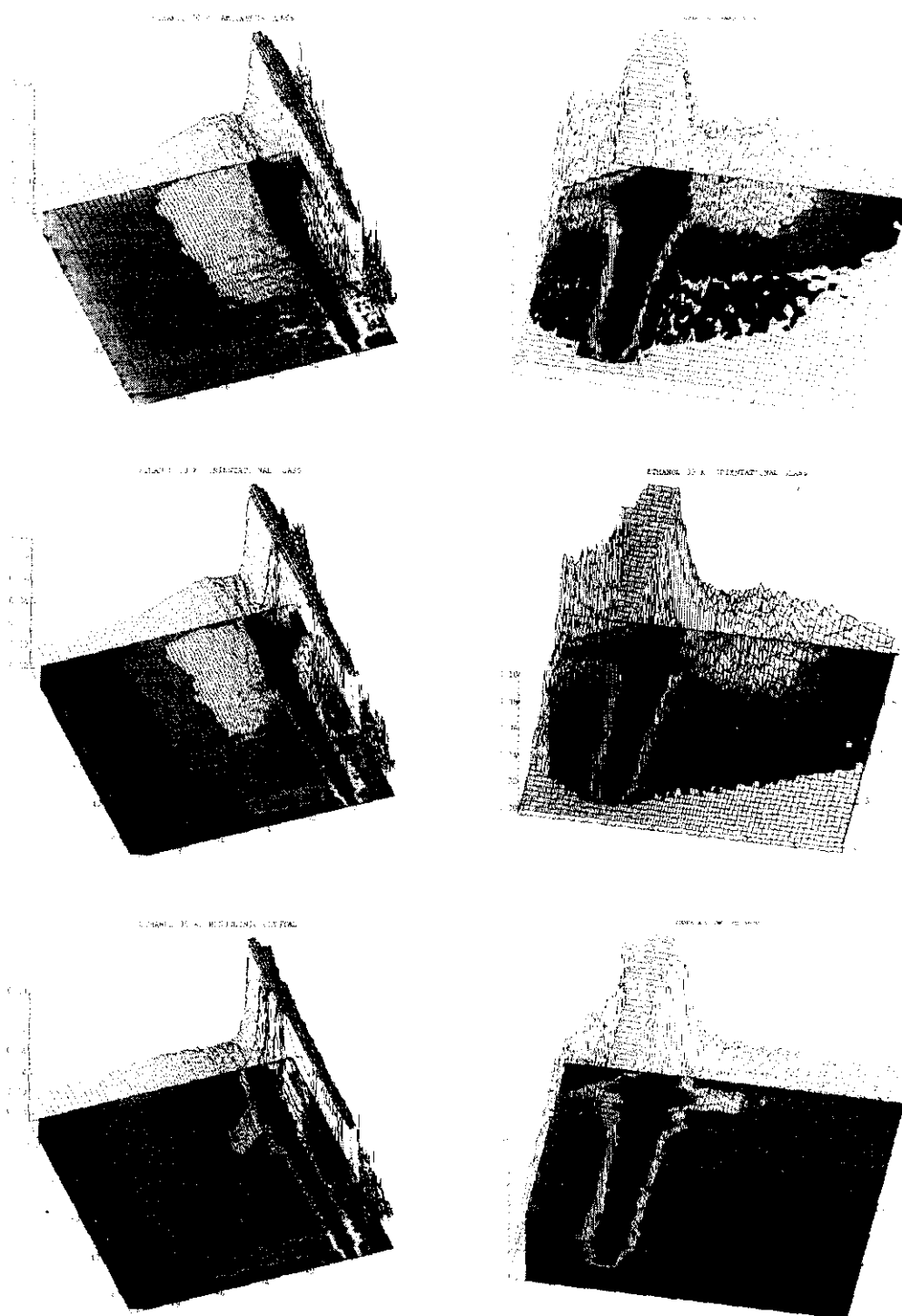
IN6 es un espectrómetro de tiempo de vuelo que utiliza neutrones fríos. Éstos se

---

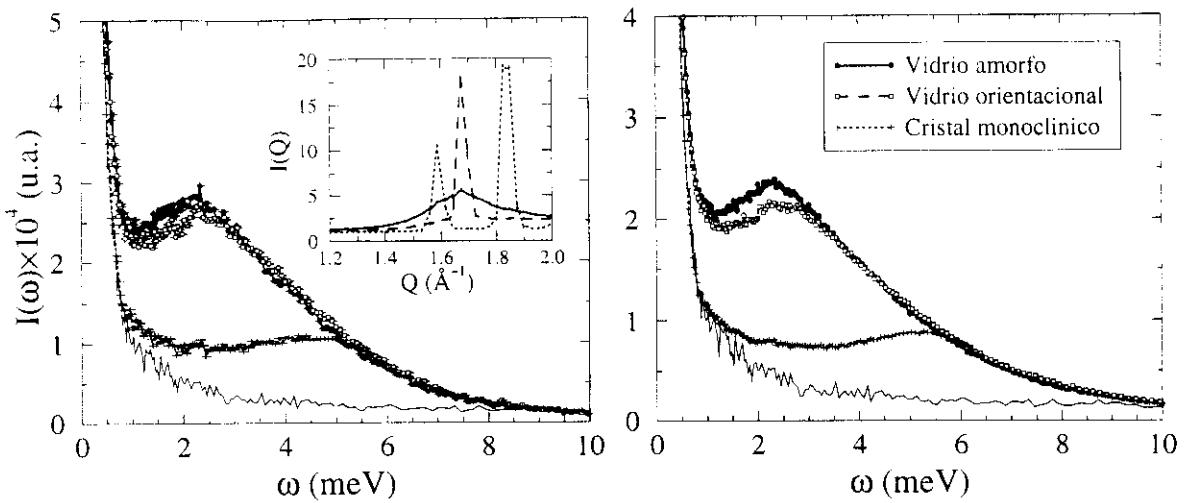
<sup>†</sup>En el etanol normal,  $\sigma_{\text{inc}}/\sigma_{\text{coh}} = 18.5$ , lo que significa que el 95 % de la dispersión es incoherente. En el etanol deuterado,  $\sigma_{\text{inc}}/\sigma_{\text{coh}} = 0.25$ , de modo que el 80 % de la dispersión es coherente y sólo hay un 20 % de contribución incoherente.

extraen de una guía mediante un monocromador triple con enfoque vertical, que focaliza el haz de neutrones sobre la muestra. Antes de llegar a ésta, se selecciona un pulso de neutrones de velocidad conocida mediante un “chopper” de Fermi que gira entre 2000 y 10000 r.p.m. Además, para evitar el solapamiento de pulsos sucesivos, existe otro “chopper” que se encuentra delante de éste y gira en fase con él, pero más lentamente. Este pulso llega a la muestra y es dispersado por ella, siendo detectados los neutrones dispersados mediante un banco de detectores formado por 337 detectores individuales de  $^3\text{He}$  que cubren un rango angular entre 10 y 140 grados. Los neutrones dispersados inelásticamente pierden o ganan energía en el proceso, con lo que su velocidad se reduce o aumenta. Así, midiendo el adelanto o el retraso con el que llegan al detector respecto al tiempo que tardarían si su velocidad no cambiara, es decir, si la dispersión fuera elástica, puede calcularse la transferencia de energía que ha tenido lugar. En la figura 3.12 se muestra un ejemplo del tipo de datos que puede obtenerse en este instrumento. Los datos presentados en ella corresponden al vidrio estructural, el vidrio orientacional y el cristal monoclinico de etanol deuterado a 30 K. Las figuras de la derecha muestran los factores de estructura dinámico obtenidos a partir de ellos, pudiéndose apreciar claramente el efecto de las leyes de conservación del momento y la energía [ec. (2.6)], que delimitan el espacio  $(Q, \omega)$  accesible (ver figura 2.2).

En la figura 3.13 se presenta el espectro integrado sobre todos los ángulos para las tres fases posibles a 30 K, tanto para la muestra deuterada como para la hidrogenada. El recuadro interior contiene los espectros integrados sobre todas las energías para el caso deuterado, mostrando las claras diferencias entre las funciones  $I(Q)$  correspondientes a los tres estados, lo que permite verificar sin ninguna duda su formación. Como se observa en la figura, los espectros correspondientes a la fase amorfa y a la fase desordenada orientacionalmente son muy parecidos, mostrando ambos un exceso de modos en relación al espectro del cristal estable. La principal discrepancia entre los dos es la pequeña diferencia que hay en la altura de la señal inelástica, el pico bosónico, a aproximadamente 2 meV. Por encima de 3 meV, ambos son prácticamente iguales y convergen al espectro correspondiente al cristal monoclinico a frecuencias cercanas a los 6 meV, pudiéndose tomar ésta como el límite superior al rango de frecuencias de los modos “vítreos”. Este mismo comportamiento aparece en las propiedades termodinámicas. Así, las capacidades caloríficas de ambos vidrios resultan ser muy semejantes, mostrando entre 0 y unos 20 K un exceso en  $C_p$  sobre el valor del cristal [120]. Este hecho, junto con el parecido en el salto observado en la capacidad calorífica en la transición vítrea y la coincidencia de las temperaturas de transición, atestiguan que existe una clara relación entre la dinámica del cristal desordenado orientacionalmente y la del estado amorfo, en el que se ha eliminado la red cúbica subyacente al primero; así como la existencia en ambos casos de una gran cantidad de energía involucrada en las rotaciones moleculares.



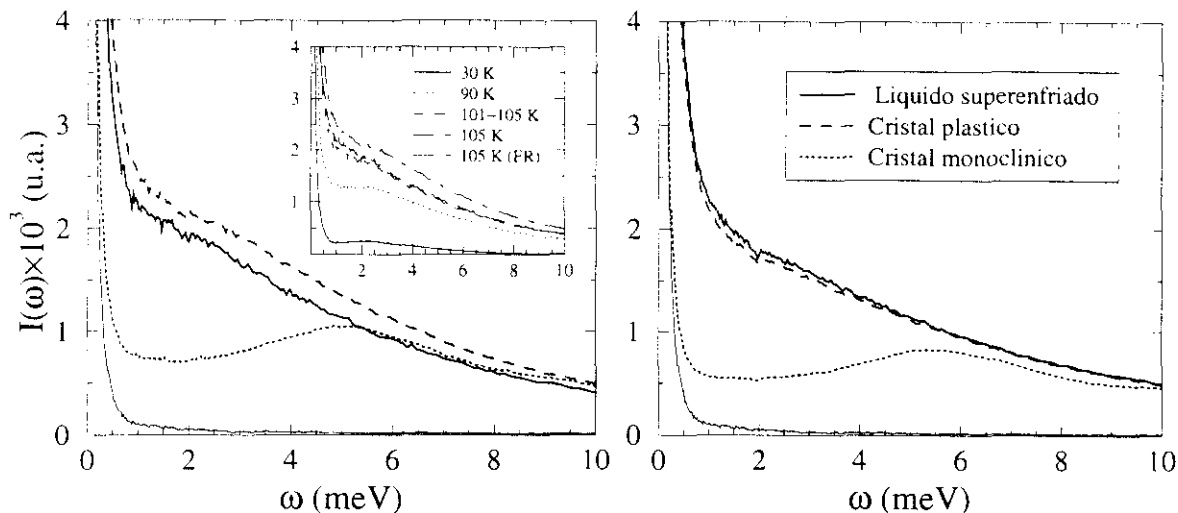
**Figura 3.12:** Espectros del vidrio amorfo (arriba), el vidrio orientacional (centro) y el cristal monoclinico (abajo) para el etanol deuterado a 30 K. Las figuras de la izquierda muestran los resultados obtenidos directamente en IN6,  $S(\theta, \omega)$ ; mientras que las de la derecha representan su factor de estructura dinámico,  $S(Q, \omega)$ , correspondiente.



**Figura 3.13:** Comparación de los espectros de tiempo de vuelo integrados sobre todos los ángulos para las muestras deuterada (izquierda) e hidrogenada (derecha) en sus fases vítrea (línea continua, círculos negros), desordenada orientacionalmente (línea a trazos, cuadrados blancos) y monoclinica (línea a puntos, cruces). La línea fina corresponde al vanadio y permite estimar la resolución instrumental. Todas las curvas han sido normalizadas de modo que  $S(\omega = 0) = 1$ . El recuadro interior muestra los espectros de difracción (integrados en energía) de las tres fases.

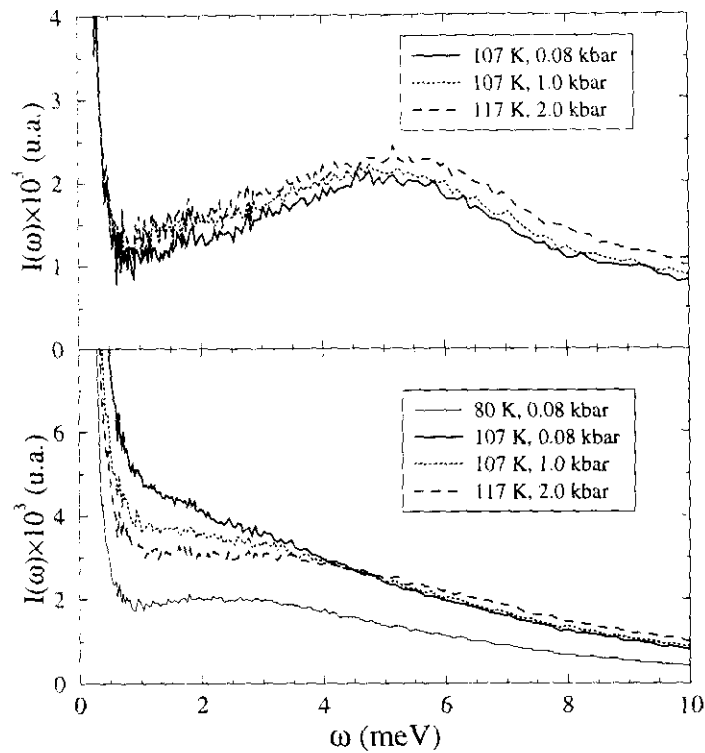
La figura 3.14 muestra los espectros obtenidos por encima de  $T_g$ , a 105 K. A dicha temperatura, el líquido superenfriado evoluciona de forma relativamente rápida para formar el cristal plástico al cabo de unas 10 horas, como se describió antes. Por lo tanto, su curva, tomada del primer espectro de 45 minutos hecho a 105 K, puede no corresponder ya a la fase pura. En cualquier caso, su espectro es muy similar al del cristal plástico, como ocurría a 30 K. El aspecto más destacable de esta figura es el apreciable ensanchamiento cuasielástico que presentan el líquido superenfriado y el cristal plástico, el cual oculta la señal inelástica, que parece desplazarse ligeramente hacia frecuencias menores. Este ensanchamiento del pico elástico está asociado a la difusión traslacional y rotacional, como puede apreciarse claramente en la figura al comparar sus curvas con las correspondientes al vanadio o al cristal monoclinico, donde no hay ningún proceso difusivo. El efecto de la temperatura en dichos procesos puede verse en la figura insertada, donde se muestran las curvas correspondientes al sistema amorfo a 30 K, 90 K y los dos primeros espectros del recocido a 105 K, junto con el del cristal plástico a la misma temperatura.

En un segundo experimento se midió la dependencia con la presión del espectro vibracional de las fases amorfa, desordenada orientacionalmente y monoclinica. En este experimento, realizado también en IN6, con etanol deuterado y utilizando la misma longitud de onda incidente,  $\lambda = 5.1 \text{ \AA}$ , se empleó una celda de aluminio de 9 mm de



**Figura 3.14:** Comparación de los espectros de tiempo de vuelo integrados sobre todos los ángulos para el cristal estable (línea punteada), la fase rotora (línea a trazos) y el líquido superenfriado (línea continua), tanto deuterados (izquierda) como hidrogenados (derecha). La curva del líquido superenfriado corresponde al primer espectro tomado a 105 K, aunque hay que tener en cuenta que, a dicha temperatura, éste se encuentra evolucionando para formar el cristal plástico. La línea fina continua muestra la resolución instrumental y las curvas se han normalizado haciendo  $S(\omega = 0) = 1$ . En el recuadro interior se muestran las curvas obtenidas para el vidrio a varias temperaturas entre 30 y 105 (ver leyenda), junto con la correspondiente a la fase rotora (FR) completamente formada.

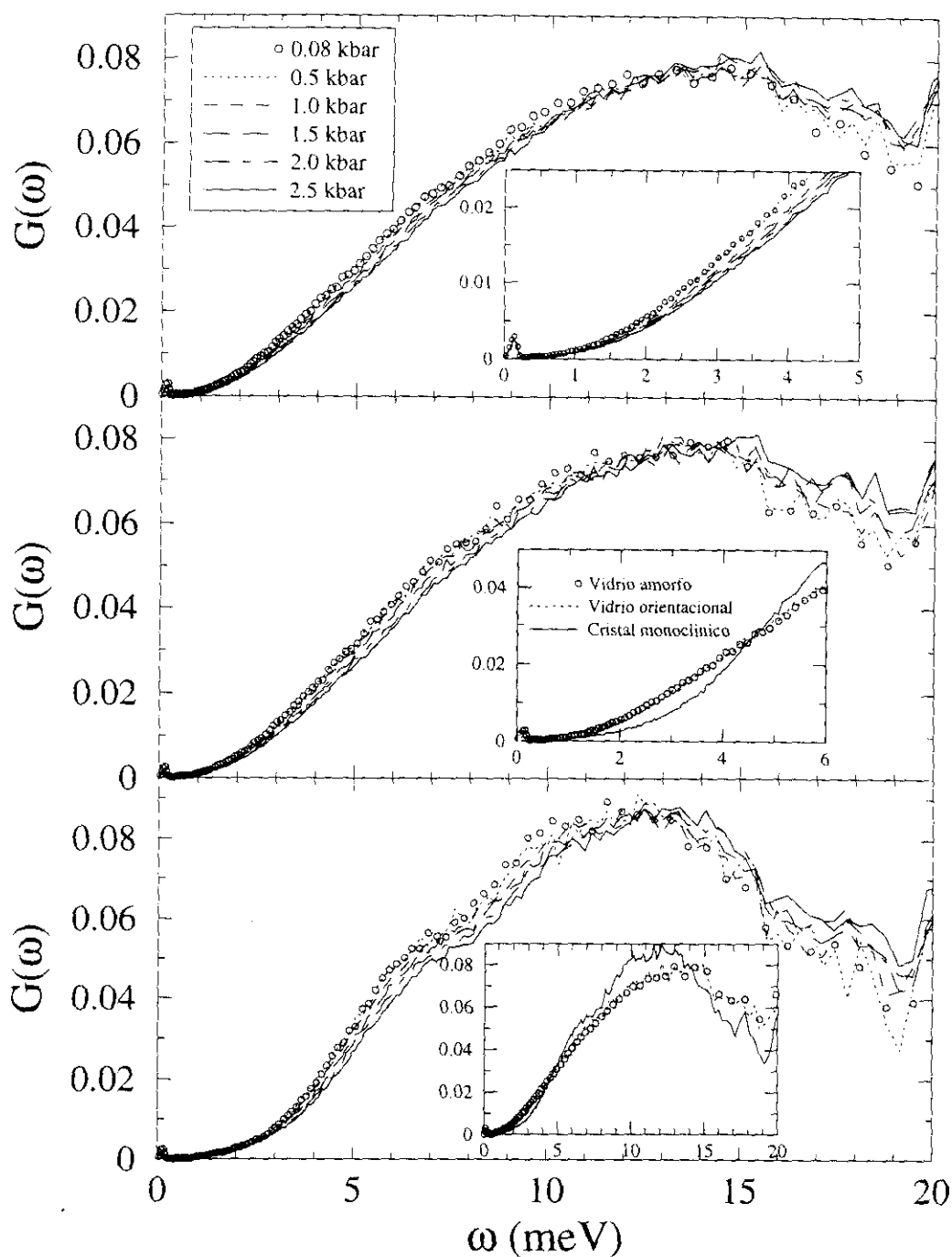
diámetro interno y 29 mm de altura y capaz de soportar presiones superiores a 2.5 kbar, en la que se aplican presiones variables mediante una carga continua de He gaseoso. Las fases estudiadas se formaron siguiendo el mismo procedimiento utilizado en los experimentos anteriores, midiéndose inicialmente el vidrio amorfo, el vidrio orientacional y el cristal estable a 80 K y seis presiones diferentes (0.08, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 kbar). A continuación se tomaron también espectros de los dos cristales (ordenado y desordenado orientacionalmente) a 107 K y 0.08 kbar, 107 K y 1 kbar, y 117 K y 2 kbar. Estos últimos se muestran en la figura 3.15, en la que se ve claramente el efecto de la presión sobre el cristal plástico. Mientras que al aumentar la presión, el espectro de la fase monoclonal apenas cambia (la mayor señal inelástica de la última curva se debe sólo a que se ha medido a una temperatura mayor), en el cristal plástico se observa una reducción apreciable del ensanchamiento cuasielástico, indicándonos una ralentización de las rotaciones moleculares. Además, la comparación de los espectros a 1 y 2 kbar permite deducir que  $dT_g/dP > 10$  K/kbar, pues un incremento de 10 grados en la temperatura no llega a compensar el efecto de aumentar la presión en 1 kbar. Se obtiene por tanto un resultado coherente con el calculado anteriormente a partir de los datos termodinámicos.



**Figura 3.15:** Variación con la presión de los espectros de tiempo de vuelo integrados sobre todos los ángulos para el cristal ordenado (arriba) y el cristal desordenado orientacionalmente (abajo). Nótese que la curva correspondiente a una presión de 2 kbar se ha tomado a una temperatura de 117 K, en lugar de a 107 K.

A partir de los datos medidos a 80 K se calcularon las densidades de estados vibracionales [ec. (2.79)] que se muestran en la figura 3.16. El aspecto más destacable es el aumento de la rigidez de la densidad de estados al incrementar ligeramente la presión, como muestra el claro desplazamiento de las curvas hacia frecuencias mayores. Las densidades de estados de los dos vidrios son muy parecidas y en ambas se ve claramente el exceso de modos vibracionales sobre la curva de referencia representada por el cristal ordenado. Mientras que la densidad de estados vibracionales de éste varía de forma cuadrática con la frecuencia, las dos fases desordenadas tienen una densidad de estados mayor en el intervalo entre 0 y 5 meV, frecuencia a la que se cruzan las curvas de los dos vidrios con la correspondiente al cristal monoclinico, como se muestra en las figuras pequeñas. Este último presenta un hombro bien definido a aproximadamente 6.5 meV, el cual señala el límite entre las frecuencias correspondientes a fonones acústicos transversales y a las ramas ópticas de menor energía [121]. El análisis de los momentos de estas densidades de estados muestra que la amplitud media de vibración tiene una dependencia cuasi lineal con la presión por encima de 0.5 kbar, siendo menor dicha variación en el cristal monoclinico que en las fases vítreas [122, 123].





**Figura 3.16:** Variación con la presión de la densidad de estados vibracionales a 80 K para el vidrio estructural (arriba), el vidrio orientacional (centro) y el cristal estable (abajo). La figura pequeña insertada en el gráfico superior muestra ampliada la densidad de estados a bajas frecuencias, mientras que en las otras dos se comparan las densidades de estados de las tres fases a 0.08 kbar en todo el rango de energías y en la zona de bajas frecuencias, respectivamente. Las curvas de los dos vidrios son prácticamente indistinguibles en esta escala.

### 3.2.4 Conclusiones

El conjunto de resultados presentados a lo largo de esta sección muestran de manera clara y cuantitativa que el comportamiento vítreo no es una propiedad exclusiva de los sólidos amorfos. Aunque este hecho era ya sabido [63], por lo que sabemos el etanol constituye el primer material en el que se ha descubierto la posibilidad de estudiar bajo las mismas condiciones termodinámicas dos fases vítreas con distintos grados de desorden (estructural y orientacional). El etanol constituye, por tanto, un candidato óptimo para investigar los efectos dinámicos causados por la desaparición del orden de largo alcance posicional u orientacional. El estudio de los vidrios amorfo y orientacional mediante diversas técnicas muestra que ambos exhiben las mismas características anómalas relacionadas con el estado vítreo: mayor capacidad calorífica en el vidrio que en el cristal a temperaturas muy bajas, saltos en  $C_p$  y  $\alpha_T$  en  $T_g$ , exceso de excitaciones en la densidad de estados vibracionales a frecuencias bajas respecto a las exhibidos por el cristal ordenado (pico bosónico), etc. Además, existe una semejanza remarcable en el comportamiento de las dos fases vítreas y en la variación de éste con la temperatura o la presión, de modo que es posible concluir que la pérdida del orden posicional de las moléculas sólo perturba ligeramente la cantidad de modos vibracionales de exceso ya presentes en el vidrio orientacional.

Por otra parte, la transición cristal plástico—vidrio orientacional podría constituir una realización física del modelo de agujas, en el que se tiene un sistema formado por agujas infinitamente finas cuyos centros de masas están fijos en una red cristalina. Las agujas colisionan elásticamente y siguen una dinámica rotatoria libre entre colisiones. En este modelo toda transición de fase está intrínsecamente ausente, pero se observa un cambio de tipo dinámico a medida que aumenta la longitud de las agujas, apareciendo un escenario muy similar al de la transición vítreo [124]. Sin embargo, antes de afirmar tal posibilidad es necesario profundizar en el origen microscópico de los fenómenos observados, para lo cual la dinámica molecular constituye una herramienta preciosa.



## Capítulo 4

# Modelado del etanol e influencia de la polarización molecular en sus propiedades

### 4.1 Introducción

El primer problema que se plantea a la hora de investigar mediante dinámica molecular el comportamiento de cualquier material es cómo modelarlo adecuadamente, pues la capacidad de una simulación para reproducir los resultados experimentales depende de forma crucial de la calidad del potencial elegido para describir las interacciones entre las partículas que forman el sistema. Por lo tanto, paralelamente al auge en el empleo de los métodos de simulación por ordenador, se han desarrollado, en los últimos años, numerosos campos de fuerza para estudiar sustancias muy diversas, desde líquidos simples a polímeros, coloides o proteínas [125, 126, 127].

Por otra parte, el reciente desarrollo de las técnicas de dinámica molecular *ab initio* [128] evita la necesidad de emplear un modelo empírico y las aproximaciones que ello conlleva. En este caso se calculan las fuerzas interatómicas directamente a partir de la estructura electrónica, utilizando la técnica desarrollada por Car y Parrinello [129], que utiliza la formulación de Kohn-Sham de la teoría del funcional de densidad para describir la estructura electrónica y donde los orbitales de Kohn-Sham se expanden en una base de ondas planas. De este modo pueden calcularse las propiedades estructurales y dinámicas de cualquier sistema sin realizar ninguna suposición sobre el tipo de potencial que actúa entre las partículas. Además, pueden incorporarse los efectos cuánticos en el esquema de Car-Parrinello utilizando la formulación de la integral de camino de la mecánica cuántica [130]. Aunque en un principio esta técnica sólo podía aplicarse al cálculo de propiedades estáticas, esta limitación ha sido superada recientemente gracias

al desarrollo del método de la dinámica molecular de centroides, que hace posible el estudio de la dinámica cuántica de un sistema [131]. Sin embargo, a pesar del evidente atractivo de este tipo de simulaciones, su elevado coste computacional restringe su uso al estudio de sistemas pequeños (pocas decenas de átomos) y durante periodos de tiempo cortos (algunos picosegundos) [128]. Por esta razón, en aquellos casos en los que se necesita estudiar sistemas relativamente grandes y durante tiempos del orden de varios nanosegundos, la única opción viable es el uso de modelos más simples de carácter empírico.

En estos modelos, las moléculas se representan generalmente mediante una serie de centros (normalmente situados en cada uno de los átomos que componen la molécula, aunque no necesariamente), que interaccionan entre sí mediante un potencial exponencial o de Lennard-Jones y que pueden tener asociada una carga positiva o negativa. Los parámetros del potencial de interacción de cada uno de estos centros, así como sus cargas, se ajustan de forma empírica, de forma que el potencial obtenido reproduzca diversos resultados experimentales o calculados mecanocuánticamente. Por ejemplo, los parámetros del potencial pueden ajustarse a propiedades como la densidad, el calor de vaporización, la estructura cristalina, los coeficientes de transporte o las frecuencias vibracionales, entre otras. Este tipo de potenciales empíricos recibe el nombre de *potencial entre pares efectivo*, pues en ellos se asume la aditividad par de las interacciones y los efectos no aditivos se incorporan promediados en la interacción entre pares de partículas. Esto hace que se desvíen significativamente de los potenciales obtenidos a partir de cálculos cuánticos, pues en estos últimos, las interacciones de 3 o más cuerpos están completamente ausentes. Este hecho es particularmente importante en el caso de sustancias polarizables, pues en ellas se produce una polarización media considerable que induce un reforzamiento cooperativo del enlace intermolecular. Así, en el caso del agua líquida, la energía de interacción entre pares de moléculas unidas por un enlace de hidrógeno es aproximadamente un 25% mayor que para el dímero solitario, y el momento dipolar de la molécula en la fase líquida es también un 25% mayor que el momento dipolar de la molécula aislada [132]. Y Masella y Flament han encontrado que la contribución de los efectos cooperativos a las energías de cohesión de varios agregados de agua, metanol, etanol y *t*-butanol aumenta con el tamaño del agregado, pasando, en el caso del etanol, de representar un 15% de la energía total de cohesión para el trímero a ser un 28% de la energía total en el hexámero. Además, estos autores mostraron que la principal contribución a los efectos cooperativos se debe a los efectos de polarización, que llegan a representar más del 70% de la contribución total de los efectos de muchos cuerpos a la energía total de enlace [133].

Estos resultados indican que, para predecir correctamente las propiedades de este tipo de sistemas, debe utilizarse bien un potencial que tenga en cuenta las interacciones

de 3 o más cuerpos, bien un potencial entre pares efectivo que incluya en promedio el carácter no aditivo de la interacción. En el caso de sustancias polares, esto se consigue asignando a las moléculas un *momento dipolar efectivo* mayor que el que tienen en fase gaseosa, de modo que en él se incluye ya el dipolo inducido que sólo aparece en las fases condensadas. Esto hace que, normalmente, los potenciales efectivos de carácter empírico sean capaces de reproducir las propiedades de las fases condensadas mejor que los potenciales cuánticos, aunque su base física pueda ser menor [132]. Se trata, sin embargo, de una especie de aproximación de campo medio, de modo que el modelo de interacción dependerá de la densidad o, de forma más general, del estado termodinámico del sistema [134]. Muchos de los campos de fuerza que pueden encontrarse en la literatura o implementados en distintos paquetes de simulación [135, 136, 137, 138] son de este tipo, pues resultan sencillos, eficientes y, a pesar de sus limitaciones, permiten reproducir observaciones experimentales muy diversas en un amplio rango de temperaturas y presiones y para sistemas muy variados [139].

Sin embargo, la aproximación de introducir los efectos colectivos en una sola interacción entre pares de moléculas fallará en aquellos sistemas en los que la polarización o el entorno local no sean isótropos. Existen también efectos cooperativos que no pueden introducirse de ningún modo en un potencial par, pues dependen de las fluctuaciones espaciales y temporales de los dipolos inducidos. La magnitud de estos efectos depende de las condiciones termodinámicas y las propiedades estudiadas. Aunque en muchos casos es posible incluir los efectos no aditivos en un potencial efectivo, en otras ocasiones, para poder calcular correctamente ciertas propiedades, especialmente aquellas que dependen de efectos locales, puede ser fundamental evaluarlos de manera adecuada [140, 141]. Asimismo, los potenciales efectivos no pueden dar cuenta de forma simultánea de las propiedades del gas y de las fases condensadas, pues el momento dipolar de una molécula en uno u otro estado es completamente distinto [140]. Así, modelos adecuados para el agua líquida en condiciones estándar producen malos resultados cuando se aplican al cálculo de coeficientes del virial o del factor de estructura del vapor [142]. Su grado de fiabilidad depende, pues, de las condiciones en que se aplican, por lo que no son directamente transferibles a cualquier estado termodinámico, especialmente cuando nos hallemos lejos de las condiciones estándar en que el modelo ha sido parametrizado.

Para solventar esta deficiencia se han desarrollado modelos más realistas, en los que el efecto de la polarización no se incluye en promedio, sino que es calculado explícitamente. Estos modelos implican un mayor coste computacional, pero el rápido aumento en la velocidad de los ordenadores los ha popularizado y, desde el primer estudio de un conjunto de partículas de Stockmayer polarizables [143], se han empleado para investigar un gran número de sustancias. Entre ellas, la más estudiada ha sido el agua (véanse, entre otras, las referencias [141, 144, 145] y las allí citadas), pero muchos otros materia-

les como el amoníaco [146], el cloruro de hidrógeno [147], el cloroformo [148] o diversos compuestos orgánicos [149, 150] han sido investigados también con potenciales polarizables. Desafortunadamente, el aumento en la complejidad y realismo de tales modelos no se ha visto acompañado de una mejora pareja en la descripción de sus propiedades físicas y, en general, los modelos polarizables no se han mostrado nétaamente superiores a los potenciales efectivos no polarizables [145]. De hecho, ambos tipos de modelo dan resultados muy similares cuando se aplican a un determinado sistema en el mismo estado termodinámico usado para parametrizar el potencial (véanse, por ej., las referencias [141, 149, 150]). Esto puede atribuirse a la dificultad inherente al proceso de optimizar todos los parámetros del potencial para que éste describa igualmente bien un gran número de propiedades, de modo que, en ese estado particular, la bondad del modelo dependerá principalmente del proceso de parametrización. Por lo tanto, las diferencias entre los modelos polarizables y no polarizables sólo comenzarán a ser visibles al estudiar puntos termodinámicos lejanos a ese estado de referencia. Aquí, el mayor realismo de los modelos polarizables debería hacer a éstos más transferibles. Precisamente, experimentos de difracción de neutrones, realizados recientemente, han demostrado que varios potenciales efectivos que describen bastante bien la estructura del agua a temperatura y presión ambiente, fallan en condiciones supercríticas, donde dan funciones de distribución radial demasiado estructuradas y predicen una disminución en el número de enlaces de hidrógeno mucho menor que la realmente observada [151, 152]. Esto puede atribuirse al momento dipolar efectivo que emplean, demasiado elevado para estas condiciones. Por su parte, al permitir que el momento dipolar de cada molécula dependa de su entorno y varíe con las condiciones del sistema, los modelos polarizables son capaces de reproducir algo mejor las funciones de distribución radial del agua supercrítica, aunque continúan existiendo algunas discrepancias entre experimento y simulación [145]. Este ejemplo pone de manifiesto las limitaciones de transferencia de los potenciales entre pares efectivos y cómo el uso de un modelo polarizable puede superarlas. Sin embargo, es necesario señalar aquí que estos modelos no han tenido tanto éxito en el cálculo de otro tipo de propiedades. Así, en el agua se da la situación paradójica de que algunos potenciales polarizables, que reproducen mejor que los modelos tradicionales la estructura del agua supercrítica, son bastante peores que éstos en lo que a sus resultados termodinámicos se refiere y, en contra de lo que cabría suponer, no son capaces de describir correctamente el cambio con la temperatura de la energía interna o la densidad, ni tampoco la constante dieléctrica [153]. Esto prueba que aún queda un largo camino por recorrer antes de que pueda conseguirse un potencial capaz de reproducir exactamente todas las propiedades de interés en el diagrama de fases íntegro del agua, y que la clara respuesta negativa a la pregunta que se formula A. Brodsky sobre el valor predictivo de las simulaciones está justificada [154]. Aunque el agua es una sustancia especialmente complicada, esta mis-

ma conclusión puede extenderse a la mayoría de compuestos, incluyendo por supuesto el etanol. Sin embargo, estas limitaciones no invalidan la utilidad de las simulaciones, pues éstas permiten reproducir en mayor o menor grado muchas de las observaciones empíricas, proporcionando una información a nivel microscópico que permite entender mucho mejor el origen y la naturaleza de los procesos físicos que se encuentran detrás de los fenómenos encontrados.

Así, para el caso concreto del etanol, un modelo efectivo muy sencillo (OPLS), desarrollado por Jorgensen en la década de los 80, es capaz de reproducir bastante bien la estructura y dinámica del líquido a varias temperaturas [155, 156]. Éste ha sido el potencial elegido para realizar las simulaciones presentadas aquí, pues, aunque posteriormente se han desarrollado modelos más complejos que incluyen todos los átomos [126] o son polarizables [150], la necesidad de realizar simulaciones muy largas (del orden de varios nanosegundos) para estudiar los lentos procesos de relajación que tienen lugar en los estados superenfriado y vítreo los hace inadecuados para nuestro propósito, al ser demasiado costosos en tiempo de cálculo. Sin embargo, como el modelo OPLS ha sido desarrollado y probado únicamente para simular el líquido y en este trabajo queremos aplicarlo a todas las fases condensadas del etanol, hemos creído necesario comenzar estudiando su grado de transferencia a otros estados distintos del líquido en condiciones normales, así como determinar en qué medida influye la polarizabilidad en las propiedades calculadas. De este modo pretendemos evaluar la importancia de los efectos cooperativos y la bondad del modelo a la hora de describir estados termodinámicos o fases muy diferentes entre sí. Asimismo, hemos explorado la posibilidad de incluir la polarizabilidad molecular de una forma sencilla en el modelo de Jorgensen utilizando dos rutas: la primera consiste en hacer polarizable el átomo de oxígeno de la molécula de etanol, reescalando los parámetros del potencial de Jorgensen de manera adecuada, y la segunda consiste en definir un momento dipolar efectivo dependiente del estado termodinámico, que puede calcularse de forma autoconsistente utilizando el método de Carnie y Patey [157].

A continuación se presentan los resultados y conclusiones alcanzados en este trabajo sobre la modelización del etanol, analizando los méritos y desventajas de cada uno de los potenciales estudiados y en qué medida reproducen mejor o peor los datos experimentales [158]. El esquema del capítulo es el siguiente: en primer lugar, se describen los cinco modelos investigados y, seguidamente, se proporcionan algunos detalles técnicos sobre las simulaciones realizadas y se relacionan los estados termodinámicos y fases que se han investigado aquí. En la sección 4.4 se muestran los resultados obtenidos y, finalmente, el capítulo termina con un resumen de las principales conclusiones extraídas de este estudio.



## 4.2 Descripción de los modelos estudiados

### 4.2.1 Modelo OPLS (M1)

Uno de los primeros campos de fuerza aplicable al etanol fue el creado por Jorgensen para la simulación del agua, alcoholes y éteres [159]. En dicho modelo, llamado TIPS (Transferable Intermolecular Potential Functions), se utiliza la aproximación del átomo unido, esto es, los grupos  $\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2$  se representan mediante un sólo centro de interacción. El potencial intermolecular adopta la forma de una suma de interacciones entre centros, donde cada una de ellas tiene una contribución de corto alcance que da cuenta de las fuerzas repulsivas y de van der Waals y se representa mediante un potencial de Lennard-Jones (LJ), y una parte de largo alcance de origen electrostático, que se calcula a partir de las cargas asociadas a cada uno de los centros. Jorgensen ajustó los parámetros del potencial de Lennard-Jones y de las cargas empíricamente, mediante una serie de simulaciones de Monte Carlo, de modo que el potencial pudiera reproducir la densidad y la entalpía de vaporización de los alcoholes menores. Posteriormente, el propio Jorgensen refinó los parámetros de ese modelo, desarrollando así el potencial OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations). Usando simulaciones de Monte Carlo, Jorgensen ajustó nuevamente las funciones de potencial, empleando datos estructurales y termodinámicos de líquidos orgánicos puros, agua o disoluciones de moléculas orgánicas e iones, determinando así una serie de parámetros adecuados para simular numerosos compuestos orgánicos [155].

En este modelo, las moléculas se representan mediante una serie de centros de interacción, que en el etanol están situados en el grupo metilo,  $\text{CH}_3$ , el grupo metileno,  $\text{CH}_2$ , el oxígeno y el hidrógeno hidroxílico. Estos centros están separados por longitudes y ángulos de enlace fijos, cuyos valores se han determinado a partir de datos estructurales experimentales [160], y los únicos grados de libertad internos que se conservan son los movimientos torsionales en torno a los ángulos dihedros. Por cada ángulo dihedro la energía potencial para la rotación interna viene dada por una serie de Fourier:

$$V(\phi) = V_0 + \frac{1}{2}V_1(1 + \cos \phi) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\phi), \quad (4.1)$$

cuyos coeficientes fueron evaluados mediante el ajuste a los potenciales rotaciones obtenidos en cálculos de mecánica molecular. En el caso del etanol, sólo se mantiene la rotación en torno al enlace  $\text{CH}_2\text{—O}$ , que da lugar a las formas *gauche* y *trans* y para la que Jorgensen da los siguientes coeficientes:  $V_0 = 0.0$ ,  $V_1 = 3.4895$ ,  $V_2 = -0.4853$  y  $V_3 = 3.1254$  kJ/mol. En cuanto a las interacciones intermoleculares, su contribución a la energía interna viene dada por la suma del potencial LJ y del potencial culómbico, como muestra la ecuación (2.70). A cada uno de los centros de interacción que componen la molécula se le atribuye una carga  $q$  y unos parámetros individuales,  $\sigma$  y  $\epsilon$ , para

**Tabla 4.1:** Geometría de la molécula de etanol utilizada en el modelo OPLS.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (grados)	
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub>	1.530	CH <sub>3</sub> — CH <sub>2</sub> —O	108.0
CH <sub>2</sub> —O	1.430	CH <sub>2</sub> — O — H	108.5
O—H	0.945		

**Tabla 4.2:** Parámetros del modelo OPLS para el etanol.

Centro	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kJ/mol)	$q$ (e)
CH <sub>3</sub>	3.905	0.73220	0.0
CH <sub>2</sub>	3.905	0.49371	0.265
O	3.070	0.71128	-0.700
H	0.0	0.0	0.435

el potencial Lennard-Jones, y los valores correspondientes a las interacciones cruzadas,  $\sigma_{\alpha\beta}$  y  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , se obtienen a partir de esos parámetros individuales, aplicando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:  $\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta})^{1/2}$  y  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$ .

La geometría y los parámetros del potencial determinados por Jorgensen para el etanol se dan en las tablas 4.1 y 4.2.

Jorgensen utilizó este modelo para estudiar las propiedades estáticas de cinco alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y 2-metil-propanol. En primer lugar estudió la geometría óptima de los dímeros unidos por un enlace de hidrógeno, resultando que los enlaces de hidrógeno dados por el modelo son más cortos ( $\approx 0.2$  Å) y más fuertes que los obtenidos en cálculos *ab initio*. Como se comentó anteriormente, esto se debe a la inclusión del efecto de la polarización en el momento dipolar efectivo del modelo, que compensa así la ausencia de interacciones explícitas de tres cuerpos y los efectos cooperativos de mayor orden. A continuación, Jorgensen calculó varias propiedades termodinámicas y la estructura de esos cinco alcoholes, mediante simulaciones de MC. En su trabajo concluye que el modelo proporciona buenos resultados para las densidades, las entalpías de vaporización, la capacidad calorífica y la compresibilidad de todos ellos, dando valores para estas propiedades que se desvían solamente entre un 1 y un 5% de los datos experimentales, salvo para el caso de la compresibilidad, donde el error es mayor ( $\approx 16\%$ ). Asimismo, las estructuras que predice son compatibles con los datos de rayos X [155]. Posteriormente, se ha utilizado este mismo modelo para estudiar la curva de coexistencia líquido-vapor de varios alcoholes, obteniéndose que proporciona buenas predicciones sobre la coexistencia de ambas fases para los alcoholes menores, hasta el 2-propanol, aunque el potencial muestra ciertas deficiencias a la

hora de describir el comportamiento de los alcoholes de mayor tamaño [161]. Además, también se ha utilizado recientemente para estudiar mediante DM el etanol líquido a varias temperaturas [156], mostrándose que, en general, existe una buena concordancia entre los resultados dados por el potencial OPLS y la información experimental disponible. Así, los datos termodinámicos y estructurales de las simulaciones concuerdan bastante bien con los experimentales y el modelo es capaz de reproducir correctamente la variación de las propiedades dinámicas con la temperatura, aunque los tiempos de correlación rotacional que predice son menores que los obtenidos en el laboratorio (véase la referencia [156] y el capítulo 6).

### 4.2.2 Modelo OPLS polarizable (M2)

#### Teoría de la polarización

El método más correcto de tratar la polarización es, sin duda, calcular explícitamente su efecto evaluando cuales son los momentos inducidos que aparecen sobre cada molécula en razón de su polarizabilidad y entorno. El primero en proponer un esquema para el cálculo autoconsistente de todos los dipolos inducidos fue Vesely, que lo aplicó a un conjunto de moléculas de Stockmayer polarizables [143]. En ese artículo o en el más reciente de Ahlström y col. [141] se explica en detalle la teoría de la polarización y como implementarla en una simulación de dinámica molecular, de modo que aquí sólo se presentarán los aspectos y ecuaciones fundamentales.

El momento dipolar total de una molécula  $i$  es

$$\mathbf{m}_i = \boldsymbol{\mu}_{0,i} + \mathbf{p}_i = \boldsymbol{\mu}_{0,i} + \alpha_i \cdot \mathbf{E}_i, \quad (4.2)$$

siendo  $\boldsymbol{\mu}_{0,i}$  el dipolo permanente de la molécula y  $\mathbf{p}_i$  el momento dipolar inducido, que depende de la polarizabilidad,  $\alpha_i$ , y del campo electrostático local,  $\mathbf{E}_i$ . Éste viene dado por:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^0 + \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} \mathbf{p}_j, \quad (4.3)$$

donde  $\mathbf{E}_i^0$  es el campo originado por el momento dipolar permanente:

$$\mathbf{E}_i^0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_{\nu} \frac{q_{j\nu} \mathbf{r}_{i,j\nu}}{r_{i,j\nu}^3}, \quad (4.4)$$

y  $\mathbf{T}_{ij}$  es el tensor dipolar:

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \frac{3\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \delta_{ij} \right] \quad (4.5)$$

En la ec. (4.4) la suma se realiza sobre todos los átomos  $\nu$  que pertenecen a moléculas diferentes de  $i$ , mientras que el tensor dipolar  $\mathbf{T}_{ij}$  se calcula sólo entre los centros de polarización de las moléculas  $i$  y  $j$ , que en nuestro caso van a ser los átomos de oxígeno. Para calcular  $\mathbf{E}_i$  usando la ecuación (4.3), se necesita conocer el valor de todos los dipolos inducidos,  $\mathbf{p}_j$ , de modo que es necesario solucionar dicha ecuación de forma iterativa hasta conseguir que los dipolos inducidos de todas las moléculas tengan un valor autoconsistente\*. Una vez obtenidos de este modo los dipolos inducidos, sus contribuciones a la energía y a las fuerzas pueden calcularse fácilmente, utilizando ecuaciones conocidas [141, 143]. En este caso, la energía electrostática contiene cuatro términos: la energía de interacción entre las cargas,  $U_{qq}$ , la energía de interacción entre las cargas y los dipolos inducidos,  $U_{qp}$ , la energía de interacción entre dipolos inducidos,  $U_{pp}$ , y la energía necesaria para crear los dipolos inducidos,  $U_{\text{self}}$ . Tenemos pues,

$$U_{\text{elec}} = U_{qq} + U_{qp} + U_{pp} + U_{\text{self}}. \quad (4.6)$$

Y las expresiones adecuadas para cada término son las siguientes [141]:

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4.7)$$

$$U_{qp} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_i^0, \quad (4.8)$$

$$U_{pp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j, \quad (4.9)$$

y

$$U_{\text{self}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2\alpha_i}. \quad (4.10)$$

Y agrupando las componentes que dependen de la polarización, obtenemos [145]:

$$U_{\text{elec}} = U_{qq} + U_{\text{pol}}, \quad (4.11)$$

con

$$U_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_i^0. \quad (4.12)$$

---

\*En nuestras simulaciones con un modelo polarizable hemos utilizado siempre, como criterio de convergencia, que la diferencia entre el momento dipolar inducido de una molécula entre dos iteraciones consecutivas sea  $|\mathbf{p}_j^{\text{nuevo}} - \mathbf{p}_j^{\text{viejo}}| < 0.005 \text{ D}$ , debiéndose cumplir esta condición para todas las moléculas que componen el sistema

## Parametrización del modelo polarizable

Aunque Gao y col. han desarrollado un potencial polarizable adecuado para el estudio de los alcoholes [150], su modelo incluye todos los átomos de la molécula y atribuye a cada uno de ellos una polarizabilidad isotrópica individual, lo que hace inviable su uso para nuestro propósito de estudiar, mediante simulación, la transición vítrea en el etanol. Esto nos llevó a intentar modificar el potencial OPLS de Jorgensen, introduciendo en él una cierta polarizabilidad, para lo que se siguió el procedimiento descrito a continuación. En primer lugar, reescalamos las cargas de modo que el momento dipolar permanente de la molécula coincidiera con el momento dipolar de la molécula aislada<sup>†</sup>,  $\mu_0 = 1.71$  D [162]. Después es necesario decidir como introducir la polarizabilidad. Para hacer el modelo lo más sencillo posible, optamos por incluir un solo centro polarizable isotrópicamente, situado en el átomo de oxígeno. La polarizabilidad experimental de la molécula de etanol es  $\alpha \approx 5.1$  Å<sup>3</sup> [163, 164, 165]; pero éste es un valor medio que resulta demasiado grande para nuestro modelo, pues nos obligaría a trabajar con el tensor de polarizabilidad o a incluir polarizabilidades isotrópicas en cada átomo, para conseguir esa polarizabilidad total de una forma razonable. En lugar de esto, se ha considerado a  $\alpha$  como un parámetro ajustable, al igual que se hace en muchos campos de fuerza. Para ajustar su valor, se utilizaron como referencia las energías dadas por el modelo OPLS en condiciones normales<sup>‡</sup>, y mediante una serie de simulaciones cortas en las que se emplearon las cargas reducidas y distintos valores de  $\alpha$  se determinó un valor adecuado para la polarizabilidad. Al igual que en el caso del agua [141], también fue necesario modificar el potencial de LJ haciéndolo más duro, para compensar en parte la excesiva contribución a la energía de los dipolos inducidos. Para reducir el número de parámetros modificables se optó por reescalar únicamente el valor de la profundidad del pozo del potencial, multiplicándolo por un factor común a todos los centros de interacción. De este modo, tras realizar varias simulaciones de 10 ps cada una, en las que se probaron distintas combinaciones, se obtuvieron por el método de prueba y error los parámetros finales, los cuales se dan en la tabla 4.3.

Ésta es una forma muy tosca de parametrizar un campo de fuerzas, pues para conseguir un modelo realista sería necesario incluir más de un centro polarizable y reajustar individualmente los parámetros del potencial LJ utilizando un esquema semejante al propuesto por Njo y col. [166]. Por lo tanto, no cabe esperar que este modelo mejore los campos de fuerzas ya existentes. Nuestro objetivo aquí consiste simplemente en evaluar los efectos debidos a la polarización, sus tendencias y variación con la temperatura, y

<sup>†</sup>Las cargas del modelo original de Jorgensen dan un momento dipolar de 2.22 D.

<sup>‡</sup>Esta decisión se tomó teniendo en cuenta que éste es el punto termodinámico para el que se ha parametrizado el potencial OPLS, y que en dicho estado la entalpía de vaporización predicha por el modelo a 298 K concuerda bien con el valor experimental.

**Tabla 4.3:** Parámetros del modelo OPLS-polarizable.

Centro	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	$q(e)$	$\alpha(\text{\AA}^3)$
CH <sub>3</sub>	3.905	0.92	0.0	0.0
CH <sub>2</sub>	3.905	0.62	0.22	0.0
O	3.070	0.89	-0.53	2.0
H	0.0	0.0	0.31	0.0

la importancia relativa de los efectos cooperativos en el líquido, el cristal ordenado y las fases de baja densidad. En este sentido, el modelo presentado aquí tiene dos claras ventajas sobre modelos más realistas, como los de las referencias [133] o [150]. En primer lugar, es mucho más sencillo, lo que, aparte de constituir una ventaja en términos de implementación y tiempo de cálculo, permite identificar más fácilmente el origen de los efectos observados. En segundo lugar, es una modificación simple del potencial OPLS, de modo que pueden compararse directamente ambos modelos y atribuir sin ambigüedades las diferencias observadas a los efectos inducidos por la polarización molecular.

### 4.2.3 Modelo OPLS renormalizado (M3)

#### Teoría

Una forma alternativa de conseguir un modelo para el etanol dependiente de la densidad, consiste en utilizar un momento dipolar efectivo distinto para cada estado termodinámico, el cual puede definirse mediante una teoría de campo medio. Este método fue propuesto por Carnie y Patey [157], y su objetivo es evaluar de forma autoconsistente el dipolo efectivo inducido en una molécula por el campo eléctrico local que nace de los multipolos y cargas del resto de partículas. De este modo, las interacciones de varios cuerpos se reemplazan por un potencial dipolar efectivo, al igual que en el caso de los potenciales clásicos antes discutidos, pero con la salvedad de que, con este enfoque, ahora se calcula el verdadero momento dipolar que corresponde a cada estado termodinámico. De este modo, la dependencia con la densidad de los efectos cooperativos se incluye de manera implícita en el potencial, reescalando el valor del momento dipolar convenientemente.

A continuación se resume el esquema a seguir para aplicar este método. El tratamiento riguroso se describe en las referencias [157, 167, 168].

El momento dipolar medio de una molécula viene dado por una expresión similar a la ecuación (4.2), salvo por el hecho de que ahora se toma el promedio sobre todos los

dipolos instantáneos. Tenemos entonces:

$$\langle \mathbf{m}_i \rangle = \boldsymbol{\mu}_{0,i} + \langle \mathbf{p}_i \rangle = \boldsymbol{\mu}_{0,i} + \alpha \cdot \langle (\mathbf{E}_l)_i \rangle, \quad (4.13)$$

siendo  $\langle (\mathbf{E}_l)_i \rangle$  el campo eléctrico local medio que actúa sobre la molécula. Asumiendo que el campo eléctrico local es paralelo al momento dipolar permanente, se tiene:

$$\langle \mathbf{m}_i \rangle = m' \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_i, \quad (4.14)$$

y entonces

$$m' = \mu_0 + \alpha \cdot E_l(m'), \quad (4.15)$$

donde  $m'$  es el momento dipolar efectivo y  $E_l(m')$  es el campo local creado por el entorno, que dependerá del momento dipolar efectivo de las moléculas vecinas.

Realizando una nueva aproximación, consistente en considerar que existe una relación lineal entre  $E_l(m')$  y  $m'$ , obtenemos:

$$E_l(m') = C(m') \cdot m', \quad (4.16)$$

donde tanto  $E_l(m')$  como  $C(m')$  son escalares que dependen de las interacciones electrostáticas y de la distribución de partículas alrededor de esa molécula.

Las ecuaciones (4.15) y (4.16) sólo son correctas para un fluido isótropo de moléculas con simetría axial, donde el campo eléctrico medio sólo puede ser no nulo en la dirección del dipolo. Esto no es así para nuestro modelo del etanol, de modo que en nuestro caso debemos considerar esas ecuaciones simplemente como aproximaciones y comprobar su validez a posteriori. A partir de ellas se obtiene:

$$m' = \frac{\mu_0}{1 - \alpha C(m')}, \quad (4.17)$$

de modo que la ec. (4.15) puede expresarse como

$$m' = \mu_0 + \alpha \cdot C(m') \cdot \frac{\mu_0}{1 - \alpha C(m')} = \mu_0 + C(m') \cdot \mu_0 \cdot \alpha', \quad (4.18)$$

donde  $\alpha' = \alpha / (1 - \alpha C(m'))$  puede considerarse una polarizabilidad renormalizada.

El dipolo cuadrático medio de una partícula es

$$\langle \mathbf{m}_i^2 \rangle = \langle (\boldsymbol{\mu}_{0,i} + \mathbf{p}_i)^2 \rangle, \quad (4.19)$$

y utilizando  $\boldsymbol{\mu}_{0,i} = m' \hat{\boldsymbol{\mu}}_i - \langle \mathbf{p}_i \rangle$ , que se deduce de las ecuaciones (4.13) y (4.14), se llega a la siguiente expresión para el momento dipolar efectivo:

$$m_e^2 = \langle \mathbf{m}_i^2 \rangle = m'^2 + (\langle \mathbf{p}_i^2 \rangle - \langle \mathbf{p}_i \rangle^2), \quad (4.20)$$

La fluctuación en la energía de polarización es [167]:

$$\frac{1}{2\alpha'}(\langle p_i^2 \rangle - \langle p_i \rangle^2) = \frac{3}{2}k_B T, \quad (4.21)$$

de modo que:

$$m_e^2 = m'^2 + \frac{3\alpha k_B T}{1 - \alpha C(m')}. \quad (4.22)$$

Ahora aproximamos el dipolo instantáneo como  $\mathbf{m}_i = m_e \cdot \hat{\mu}_i$ , donde  $m_e$  viene dado por la ecuación anterior. Y aproximamos también el escalar  $C(m')$  por el valor correspondiente al sistema efectivo,  $C^e(m_e)$ , el cual viene dado por una expresión semejante a la ec. (4.16):

$$E_l^e(m_e) = C^e(m_e) \cdot m_e, \quad (4.23)$$

donde  $E_l^e(m_e)$  es el campo electrostático local correspondiente al sistema efectivo. Por lo tanto, conociendo el momento dipolar permanente y la polarizabilidad de las partículas que componen nuestro sistema, podemos calcular el momento dipolar efectivo mediante las dos ecuaciones que se dan a continuación, las cuales se derivan de las ec. (4.17), (4.22) y (4.23) y deben cumplirse simultáneamente:

$$m_e^2 = \frac{\mu_0^2}{(1 - \alpha C^e(m_e))^2} + \frac{3\alpha k_B T}{1 - \alpha C^e(m_e)}, \quad (4.24)$$

$$C^e(m_e) = \frac{E_l^e(m_e)}{m_e}. \quad (4.25)$$

### Parametrización del modelo renormalizado

En este caso, debemos determinar para cada estado cual es el valor de  $m_e$  que cumple al mismo tiempo las ecuaciones (4.24) y (4.25). Al igual que ocurría para el modelo polarizable, el primer problema que se plantea es determinar cual es el valor adecuado para la polarizabilidad. Como antes, consideramos  $\alpha$  un parámetro ajustable y decidimos asumir la validez de los resultados del modelo OPLS a 298 K. De este modo, realizando una simulación con el potencial de Jorgensen a temperatura ambiente, podemos calcular el campo local medio y obtener  $C^e(m_e)$  con la ec. (4.25), y usando entonces la ec. (4.24) puede determinarse el valor de  $\alpha$ . En nuestro caso, a partir de una simulación de 10 ps realizada con el modelo OPLS, obtuvimos  $\langle E_l^e(m_e) \rangle = 1.24 \cdot 10^{10}$  J/C/m. Y empleando este valor junto con el momento dipolar efectivo correspondiente a este potencial ( $m_e = 2.22$  D) y el asignado al momento dipolar permanente ( $\mu_0 = 1.71$  D), se obtiene  $\alpha = 1.18 \text{ \AA}^3$ . Aunque este valor de la polarizabilidad resulta mucho menor que el utilizado antes en el modelo polarizable, ha de tenerse en cuenta que, en ambos casos,  $\alpha$  debe considerarse únicamente como un parámetro empírico ajustable.



Una vez determinado el valor de  $\alpha$ , el momento dipolar efectivo  $m_e$  correspondiente a cualquier estado termodinámico puede calcularse utilizando el siguiente procedimiento. En primer lugar, se emplea un valor de prueba para  $m_e$  y se realiza una simulación en la que se calcula  $\langle E_l^e(m_e) \rangle$ . Con el valor obtenido puede evaluarse  $C^e(m_e)$ , usando la ec. (4.25), y a continuación se obtiene un nuevo momento dipolar efectivo,  $m_e'$ , aplicando la ec. (4.24). Se reescalan entonces las cargas para dar un momento dipolar total igual a  $m_e'$  y se realiza una nueva simulación, utilizando esas cargas reescaladas, a partir de la cual se calcula, igual que antes, un nuevo momento dipolar efectivo  $m_e''$ , repitiéndose este proceso hasta que se alcanza la convergencia y se logra obtener un dipolo efectivo que cumple simultáneamente ambas ecuaciones. Los resultados obtenidos en nuestro caso para el momento dipolar a cada una de las temperaturas estudiadas, se dan en la tabla 4.4.

Una vez conocido el valor del momento dipolar efectivo a emplear para cada temperatura, el coste computacional de este modelo es exactamente igual al del potencial OPLS, pues la única diferencia entre ambos es la magnitud de las cargas asignadas a cada centro. Por lo tanto, hemos investigado si resulta posible emplear este enfoque para mejorar el modelo original, lo que nos proporcionaría un método sencillo y consistente de incluir los efectos dependientes de la densidad en un potencial entre pares efectivo.

#### 4.2.4 Modelos de referencia (M4 y M5)

Con el objetivo de determinar sin ninguna ambigüedad el efecto de la polarizabilidad molecular en M2 y desligarlo de los posibles cambios introducidos por el reescalado de los parámetros del potencial de LJ, hemos estudiado dos potenciales más que sirvan como referencia. Los dos modelos son no polarizables y en ambos se utilizan para el potencial de LJ los parámetros reescalados empleados en el potencial OPLS-polarizable, de modo que la única diferencia entre ellos está en las cargas asignadas a cada centro. En el primero (M4), se emplean las mismas cargas que en el modelo original de Jorgensen, de modo que tiene un momento dipolar permanente de 2.22 D, lo que permite comprobar cuál es el efecto causado por el reescalado del potencial de LJ. En el segundo (M5), se han utilizado las cargas reescaladas del potencial polarizable, que dan un momento dipolar permanente de 1.71 D. Así, al usar el momento dipolar correspondiente a la molécula aislada y no tratarse de un modelo polarizable, se omiten completamente los efectos cooperativos, por lo que este potencial nos sirve de referencia para evaluar la importancia de éstos.

## 4.3 Detalles computacionales y estados investigados

Todas las simulaciones se realizaron en una caja cúbica con 216 moléculas y condiciones de contorno periódicas, utilizando el algoritmo “leap-frog” de Verlet. Salvo en las simulaciones realizadas con el modelo polarizable (M2), se empleó como paso de tiempo  $\Delta t = 2.5$  fs, conservándose bien la energía total. Para el modelo polarizable, el paso de tiempo utilizado fue  $\Delta t = 1.0$  fs. Este paso de tiempo menor es necesario, en este caso, porque pueden aparecer grandes momentos inducidos que hacen inestable la integración de las ecuaciones de movimiento [141]. Se utilizó el algoritmo SHAKE para fijar las longitudes y ángulos de enlace y las interacciones intermoleculares se truncaron utilizando como radio de corte  $R_c = 12.5$  Å y empleando la función moduladora dada en la ec. (2.62) con  $R_s = 11.5$  Å. Se aplicaron las correcciones estándar a la presión y la energía por el truncamiento de las interacciones LJ, y las contribuciones electrostáticas de largo alcance se trataron por medio de la técnica del campo de reacción, utilizando en todos los casos como constante dieléctrica para el continuo  $\epsilon_{cr} = 25^{\S}$ . La forma de implementar el método del campo de reacción y la función moduladora junto con un modelo polarizable se describe en [170].

Para cada uno de los modelos, se realizaron tres simulaciones correspondientes al estado líquido: una a temperatura ambiente y otras dos a una temperatura menor ( $T \approx 223$  K) y otra mayor ( $T \approx 353$  K), respectivamente. Todas ellas se realizaron a volumen constante y a las densidades experimentales [171]. Posteriormente, el modelo OPLS y el modelo polarizable se usaron también para simular el cristal monoclinico a 100 K y el fluido en condiciones cercanas al punto crítico, lo que representa dos estados extremos. Todas las simulaciones consistieron de un periodo de equilibrado de al menos 50 ps y uno de producción de 100 ps. En las simulaciones con el modelo polarizable se reescalaron las velocidades cada 1000 pasos para mantener constante la temperatura, pues se observó una ligera disminución de ésta con el paso del tiempo. También se reescalaron las velocidades en todas las simulaciones realizadas para la fase cristalina por el mismo motivo.

## 4.4 Resultados

### 4.4.1 Propiedades termodinámicas

Los resultados obtenidos para las propiedades termodinámicas del líquido se resumen en la tabla 4.4.

---

<sup>\S</sup>La constante dieléctrica del etanol a temperatura ambiente es 24.3 [169]

**Tabla 4.4:** Resultados termodinámicos obtenidos con los cinco modelos estudiados: M1 (modelo OPLS original) [155], M2 (modelo OPLS-polarizable, tabla 4.3), M3 (modelo OPLS renormalizado), M4 (modelo OPLS con los parámetros del potencial LJ rescalados usados en M2 y no polarizable), y M5 (modelo con los mismos parámetros y cargas usados en M2, pero no polarizable). Los valores experimentales de la entalpía de vaporización,  $\Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}}$ , se han tomado de las referencias [156] (a 223 K) y [172] (a 298 y 348 K).  $T$  es la temperatura media de cada simulación en K,  $\rho$  la densidad del sistema en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $U_{\text{tors}}$  la energía torsional, y  $U_{\text{vdw}}$  la contribución de las interacciones carga-carga (momento dipolar permanente),  $U_{\text{pot}}$  la contribución de las interacciones entre dipolos inducidos (polarización), y  $U_{\text{elec}}$  la energía electrostática total.  $U_{\text{int}}$  es la energía interna y  $\Delta H_{\text{vap}}$  la entalpía de vaporización dada en kJ/mol, al igual que todas las energías previas. Finalmente,  $\mu_0$  es el momento dipolar permanente del modelo,  $p$  el momento dipolar inducido y  $m$  el momento dipolar total, todos ellos en D.

Propiedad	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5
$T$	223	223	221	225	220	291	297	297	298	356	349	353	356	351
$\rho$	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.78	0.78	0.78	0.78	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
$U_{\text{tors}}$	1.8	2.0	1.8	1.8	1.8	2.0	2.1	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
$U_{\text{vdw}}$	-11.6	-9.7	-10.2	-18.0	-22.3	-11.1	-13.7	-16.9	-20.4	-10.8	-15.8	-12.1	-16.3	-19.0
$U_{\text{qq}}$	-33.4	-20.0	-39.2	-30.8	-9.3	-29.7	-15.3	-26.4	-6.6	-25.5	-10.9	-19.5	-22.7	-5.4
$U_{\text{pot}}$	—	-16.3	—	—	—	—	-9.6	—	—	—	-5.3	—	—	—
$U_{\text{elec}}$	-33.4	-36.3	-39.2	-30.8	-9.3	-29.7	-24.9	-26.4	-6.6	-25.5	-16.2	-19.5	-22.7	-5.4
$U_{\text{int}}$	-43.2	-44.0	-47.6	-47.0	-29.8	-38.8	-36.4	-41.4	-24.9	-34.2	-29.9	-29.5	-36.8	-22.2
$\Delta H_{\text{vap}}$	46.8	47.7	51.2	50.6	33.4	43.0	40.7	45.9	29.5	39.6	35.2	34.8	42.2	27.5
$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}}$	45.1					42.5					39.2			
$\mu_0$	2.22	1.71	2.33	2.22	1.71	2.22	1.71	2.22	1.71	2.22	1.71	2.10	2.22	1.71
$p$	—	1.33	—	—	—	—	0.93	—	—	—	0.63	—	—	—
$m$	2.22	2.91	2.33	2.22	1.71	2.22	2.55	2.22	1.71	2.22	2.26	2.10	2.22	1.71

Las tres temperaturas estudiadas coinciden con los estados investigados recientemente por Saiz y col. usando el modelo OPLS [156], aunque aquí hemos usado condiciones ligeramente distintas a las de su trabajo: el sistema simulado es mayor, 216 moléculas en lugar de 125, y el método de tratamiento de las fuerzas coulómicas de largo alcance es diferente, campo de reacción en lugar de las sumas de Ewald. A pesar de ello, nuestros resultados concuerdan con los presentados en la referencia [156], confirmando la ausencia de efectos de tamaño finito en ambas series de simulaciones y la equivalencia de las técnicas del campo de reacción y las sumas de Ewald para el cálculo de las propiedades aquí presentadas.

Los datos de la tabla 4.4 muestran las grandes diferencias existentes entre los modelos considerados, en lo que se refiere al comportamiento de las energías de van der Waals ( $U_{\text{vdw}}$ ) y electrostática ( $U_{\text{elec}}$ ) en función de la temperatura. La variación de la última es mucho más pronunciada para los modelos polarizable (M2) y renormalizado (M3). En ambos casos, ésta es la principal contribución a la energía interna a 223 K, siendo similares las contribuciones de las energías electrostática y dispersiva a la energía total a 350 K. Para M2, la contribución de los dipolos inducidos a la energía electrostática total aumenta al disminuir la temperatura o aumentar la densidad, como era previsible. A 223 K, esta contribución es del mismo orden que la debida a las cargas, mientras que, a 350 K,  $U_{\text{pol}}$  es un 50% menor que  $U_{\text{qq}}$ . En cambio, en el modelo OPLS (M1), la contribución electrostática es siempre predominante y la relación entre las energías electrostática y de van der Waals apenas cambia con la temperatura. Esta independencia de la razón  $U_{\text{elec}}/U_{\text{vdw}}$  respecto al estado termodinámico también se da en los modelos M4 y M5. En el primero, la energía de dispersión aumenta mucho, debido al reescalado del potencial de LJ, a expensas de una ligera disminución en la energía coulómica, que puede atribuirse a una ordenación de las moléculas algo distinta a la dada por el modelo OPLS. Este cambio resulta menos favorable para las interacciones electrostáticas, pero viene impuesto por el uso de un potencial más duro para la representación de las fuerzas de corto alcance, lo que aumenta el peso de esta contribución frente a la de las cargas eléctricas a la hora de determinar la estructura y propiedades del líquido. En M5, la omisión de todo efecto cooperativo que implica el uso de un momento dipolar efectivo igual al de la molécula en fase gaseosa resulta, como podía anticiparse, en una disminución espectacular de  $U_{\text{elec}}$ . Esto se traduce en unas entalpías de vaporización mucho menores que las experimentales a todas las temperaturas estudiadas, y hace que para este modelo la contribución predominante a la energía interna sea siempre la de las interacciones de Van der Waals, en contraste con el resto de potenciales.

El momento dipolar inducido del modelo OPLS-polarizable aumenta en consonancia con el comportamiento de  $U_{\text{pol}}$ , pasando de 0.63 D a 349 K a 1.33 D a 223 K. Resulta interesante comprobar que el momento dipolar total de este modelo es mayor que el

momento dipolar efectivo de M1 incluso a 350 K y que, a pesar de ello, la energía electrostática del último es mayor que la de M2 a 298 y 350 K. Este hecho pone de manifiesto que las fluctuaciones en el módulo y dirección de los dipolos inducidos exigen el uso de un momento dipolar medio mayor, para producir los mismos efectos que se consiguen usando un dipolo efectivo. Los resultados de M3 también concuerdan con esta observación, pues pequeños cambios en el dipolo efectivo empleado (2.10 D a 353 K y 2.33 D a 221 K) producen variaciones en  $U_{\text{elec}}$  que son mayores que las observadas con el modelo polarizable, donde  $\langle\mu\rangle$  aumenta desde 2.26 a 2.91 D en el mismo rango de temperaturas.

Desde un punto de vista intuitivo, los resultados de M2 y M3 parecen bastante correctos, pues cabe esperar que, al aumentar la temperatura y disminuir la densidad, los efectos cooperativos se reduzcan, disminuya el momento dipolar inducido medio y la importancia relativa de las fuerzas repulsivas y dispersivas aumente respecto a las de origen electrostático. El modelo M1, en cambio, predice cambios mucho menores en lo que se refiere a la relación entre las contribuciones de ambos tipos de fuerzas a la energía interna.

Desafortunadamente, experimentalmente es imposible evaluar de forma separada las contribuciones electrostáticas y de van der Waals a la energía, pues sólo es posible determinar la entalpía de vaporización. Ésta puede obtenerse fácilmente en la simulación utilizando la siguiente fórmula [159]:

$$\Delta H_{\text{vap}} = U_{\text{tors}}(\text{g}) - U_{\text{int}}(\text{l}) - U_{\text{tors}}(\text{l}) + RT - (H^0 - H), \quad (4.26)$$

donde  $U_{\text{tors}}(\text{g})$  es la energía interna correspondiente al gas ideal, que se calcula asignando una distribución de Boltzmann al potencial rotacional, y  $(H^0 - H)$  es la diferencia entre la entalpía del gas real y el gas ideal, tomada de la referencia [102] para  $T = 298$  K y no aplicada en los otros casos. Al comparar las entalpías de vaporización dadas por cada modelo con los valores experimentales, encontramos que es el modelo OPLS original el que proporcional los resultados más correctos para las tres temperaturas estudiadas. En todos los casos, este modelo da entalpías de vaporización que son sólo ligeramente mayores que las experimentales, mientras que M2 y, sobre todo, M3 dan resultados claramente peores. Para M4, el incremento de la contribución dispersiva originado por el reescalado del potencial de LJ se traduce en un aumento de  $\Delta H_{\text{vap}}$  con respecto a M1, dando valores demasiado altos. Finalmente, M5 da entalpías de vaporización demasiado pequeñas, como ya se comentó. Las razones de estos comportamientos tan diversos y el origen de las diferencias observadas se analizará en detalle una vez presentados los resultados obtenidos sobre la estructura y dinámica del líquido.

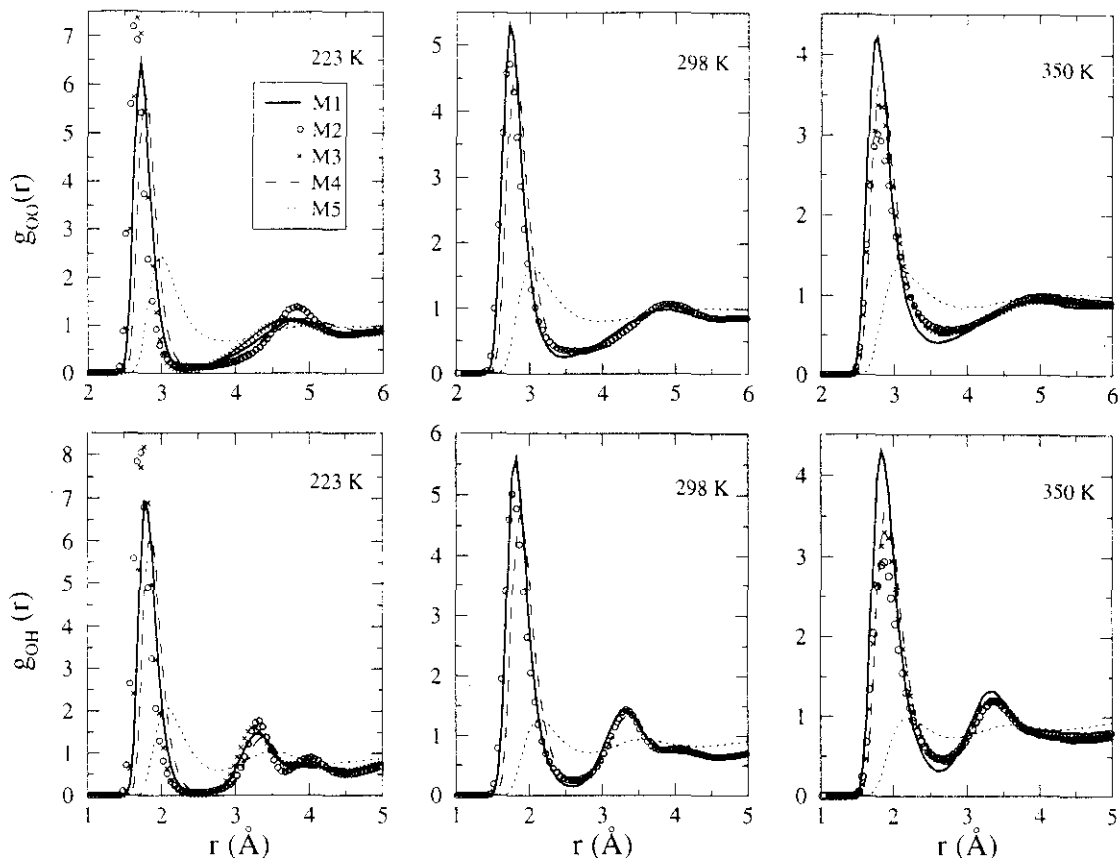
### 4.4.2 Estructura y enlace de hidrógeno

En la figura 4.1 se muestran las funciones de distribución radial correspondientes a los pares oxígeno-oxígeno,  $g_{OO}(r)$ , y oxígeno-hidrógeno,  $g_{OH}(r)$ , obtenidas con cada modelo para las tres temperaturas estudiadas. Para el modelo de Jorgensen, el principal efecto producido por el enfriamiento es un aumento en la altura y un estrechamiento del primer pico, que está relacionado con el número de enlaces de hidrógeno que se forman. Sin embargo, no se producen grandes cambios en su posición, como ya mostraron Saiz y col. [156]. Con el modelo polarizable, los cambios son mucho más pronunciados y, además de aumentar más la altura del primer pico, la posición del máximo también muestra un corrimiento mayor hacia distancias menores al disminuir la temperatura (figura 4.2). La misma tendencia se observa para M3, aunque en este caso las diferencias con respecto al modelo original son menos marcadas, especialmente a 223 K, donde M2 da funciones de distribución radial que parecen demasiado estructuradas, llegándose a observar incluso un tercer pico en  $g_{OH}(r)$ . Los resultados obtenidos con M4 muestran que el uso de un potencial de LJ más duro desplaza el máximo del primer pico de las  $g(r)$  a distancias mayores y reduce su altura, indicándonos que este modelo da una estructura de enlaces de hidrógeno (EH) menos definida que los anteriores. Esto se debe a la mayor importancia de la contribución del potencial de LJ frente al potencial culómbico, pues es esta última la responsable de la formación de EH en los modelos aquí estudiados. Este efecto es aún más evidente en los resultados correspondientes a M5. Aquí, el primer pico de  $g_{OO}(r)$  o  $g_{OH}(r)$  es mucho más pequeño que en los otros casos y su máximo se desplaza a valores mucho más altos de  $r$ .

Ahlström y col. han obtenido resultados similares para el agua [141], aunque hay una diferencia significativa: Estos autores encontraron que las fuerzas de muchos cuerpos incrementaban la estructura de la primera capa de vecinos, pero relajaban la de la segunda capa. En cambio, nuestro modelo polarizable da segundos picos mayores que el potencial OPLS a 223 y 298 K, indicando que tanto la primera como la segunda capa de vecinos tienen una estructura más definida. Resulta difícil determinar las causas de este comportamiento, pues probablemente depende de la distribución particular de cargas y centros de polarización que se empleen.

El conjunto de datos mostrados en la figura 4.1 indica claramente que la estructura local y el grado de formación de enlaces de hidrógeno depende del balance entre fuerzas culómbicas y de van der Waals, favoreciendo las primeras una estructura más ordenada en la que existe una mayor tendencia a que las moléculas vecinas se orienten adecuadamente para formar enlaces de hidrógeno.

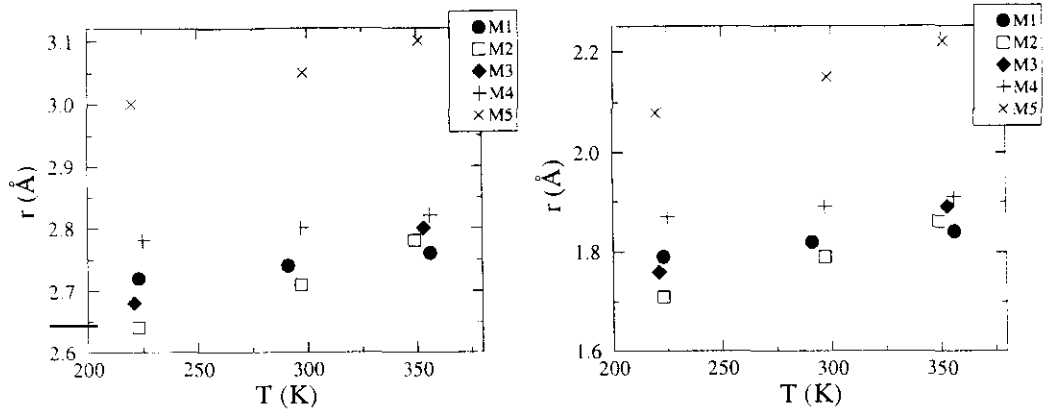
El efecto causado por la introducción de un momento dipolar dependiente de la densidad, ya sea explícitamente como en M2 o de forma implícita como en M3, puede



**Figura 4.1:** Funciones de distribución radial,  $g_{OO}(r)$  (arriba) y  $g_{OH}(r)$  (abajo), obtenidas a 223, 298 y 350 K con los cinco modelos estudiados.

verse claramente en la figura 4.2. En ella se ha representado la posición del primer máximo de  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$  frente a la temperatura, viéndose netamente cómo en los modelos que emplean un momento dipolar independiente del estado termodinámico, la variación en la posición del máximo es mucho menos pronunciada que para M2 y M3.

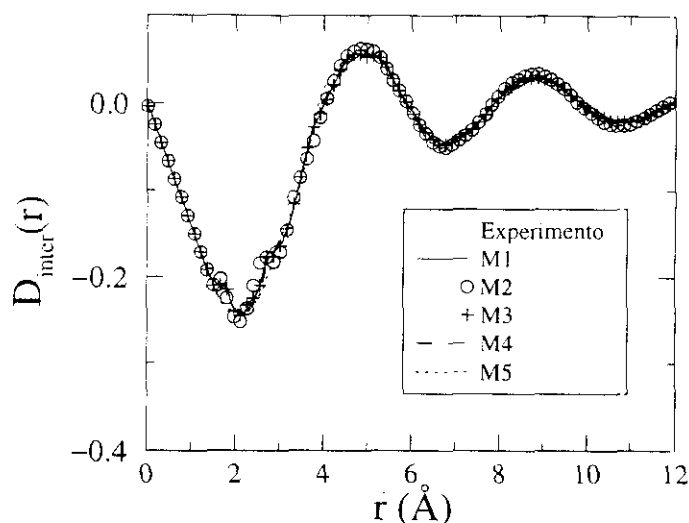
Para comparar los resultados estructurales de los cinco modelos con los datos obtenidos en los experimentos de difracción de neutrones, se ha calculado la función de distribución radial total [ec. (2.74)], y a partir de ella la función  $D(r)$  [ec. (2.75)]. Como este cálculo requiere conocer la posición de todos los átomos que forman la molécula, las posiciones de los hidrógenos de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  se generaron a partir de la geometría molecular, utilizando las posiciones conocidas de los centros considerados en el modelo OPLS. Para ello, se asumió que la distancia carbono-hidrógeno es 1.09 Å para todos los enlaces C—H, y los átomos de H del grupo  $\text{CH}_2$  se colocaron en el plano perpendicular al plano C—C—O y formando un ángulo H—C—H de 108°, mientras que los del grupo metilo se dispusieron siempre en una conformación alternada, lo que da longitudes y ángulos de enlace próximos a los experimentales [160].



**Figura 4.2:** Posición del máximo del primer pico de  $g_{OO}(r)$  (izquierda) y  $g_{OH}(r)$  (derecha) en función de la temperatura.

En la figura 4.3 se muestra la parte intermolecular de la función  $D(r)$  obtenida con los distintos potenciales y se compara con el experimento. Como puede observarse, todos los modelos dan resultados muy parecidos. A pesar de que las funciones de distribución radial, presentadas antes, nos indican que la ordenación local dada por los modelos explorados es muy distinta, esas diferencias se pierden al promediar sobre todos los átomos, de modo que en la función total solo puede apreciarse la colocación global de las moléculas en capas, la cual parece independiente de los detalles del modelo. Las únicas diferencias apreciables entre las curvas mostradas en la figura aparecen en la región comprendida entre 1.5 y 3 Å, precisamente en el rango de distancias en que  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$  tienen su primer pico. Desafortunadamente, la función experimental tiene un error muy alto en esta zona, lo que imposibilita la comparación entre simulación y experimento. Este error se debe a la dificultad inherente al proceso de sustraer la parte intramolecular de los datos de difracción, como demuestra el valor excesivamente alto que se obtendría para la densidad a partir de la pendiente inicial de la curva experimental. Aun así, es posible extraer cierta información importante comparando en esta zona las curvas mostradas en la figura 4.3. De todos los modelos, sólo M5 no presenta ningún rasgo estructural en torno a  $\approx 2$  Å, mientras que los restantes muestran una forma que se asemeja, al menos de forma cualitativa, al experimento. Esto prueba que la inclusión de los efectos colectivos, aunque sea de una forma promediada dentro de un momento dipolar efectivo, es necesaria para reproducir la estructura de la fase líquida. Para distancias mayores de 3 o 4 Å, al ser mucho menos importantes las contribuciones intramoleculares y disminuir con ello el error en la curva experimental, puede verse como los resultados de simulación y difracción de neutrones coinciden. Todos los modelos reproducen bastante bien las oscilaciones de la  $D(r)$  experimental, coincidiendo con ella en las posiciones de los máximos y mínimos y también en sus amplitudes. El hecho de





**Figura 4.3:** Comparación de la función  $D(r)$  intermolecular calculada y experimental. Los datos experimentales corresponden al líquido a 180 K, mientras que las curvas de cada modelo fueron obtenidas en las simulaciones a  $T \approx 223$  K.

que incluso M5, a pesar de ser tan diferente a los restantes modelos, concuerda bastante bien con el experimento, evidencia que reproducir el factor de estructura total es un requisito que debe cumplir todo modelo, pero que por sí solo no garantiza su validez. Un análisis más detallado exigiría realizar varios experimentos de rayos X y de difracción de neutrones con muestras isotópicamente sustituidas a partir de los cuales pudieran determinarse las funciones de distribución radial parciales, especialmente aquellas más afectadas por el orden local y la formación de enlaces de hidrógeno (OO y OH<sub>o</sub>), pues éstas serán las más sensibles al tratamiento de las interacciones electrostáticas.

La red de enlaces de hidrógeno se analizó en detalle calculando el número de enlaces de hidrógeno por molécula que se forman y la fracción de moléculas con 0, 1, 2 ó 3 EH que hay a cada temperatura. El criterio utilizado para definir la existencia o no de un enlace de hidrógeno es algo arbitrario y en la literatura se han utilizado tanto criterios energéticos como geométricos. En el caso del metanol la elección no es crucial, pues ambos producen resultados similares cuando se utilizan valores estándar para la energía umbral o las condiciones geométricas [173], así que cabe esperar que la situación para el etanol sea análoga. Para comprobarlo hemos calculado el número de EH para el modelo OPLS utilizando los dos criterios. La definición geométrica implica la existencia de un enlace de hidrógeno entre dos moléculas cuando la distancia entre sus átomos de oxígeno es menor de 3.5 Å y el ángulo HO $\cdots$ O es menor de 30° [173]. Según el criterio energético, dos moléculas están unidas por un enlace de hidrógeno cuando la energía de interacción entre ellas es menor de -12.5 kJ/mol [155]. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.5 y evidencian la similitud entre una y otra definición en este caso. De hecho, más

**Tabla 4.5:** Número de enlaces de hidrógeno por molécula ( $n_{EH}$ ), fracción de moléculas con 0, 1, 2 ó 3 enlaces de hidrógeno y porcentaje de moléculas que no actúan como donantes. Los números entre paréntesis corresponden al cálculo con el criterio energético, mientras que los restantes se han obtenido usando la definición geométrica del enlace de hidrógeno.

Modelo	$T$ (K)	$n_{EH}$	$f_0$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	%no donante
M1	223	1.98	0.1	5.3	90.7	3.9	1
		(1.98)	(0.1)	(6.0)	(90.0)	(3.9)	
M2	223	1.98	0.6	5.7	88.7	5.0	1
M3	221	1.97	0.2	7.1	88.1	4.6	1
M4	225	1.97	0.1	5.9	90.2	3.7	1
M5	220	1.28	17.0	42.6	36.1	4.3	36
M1	291	1.89	1.1	13.6	80.2	5.1	5
		(1.89)	(1.1)	(14.3)	(79.5)	(5.1)	
M2	297	1.77	6.4	16.3	71.0	6.3	12
M4	297	1.83	2.1	19.5	72.2	6.2	9
M5	298	0.81	38.7	43.5	16.6	1.3	60
M1	356	1.69	4.9	26.3	63.9	4.8	16
		(1.69)	(4.5)	(26.3)	(64.2)	(5.0)	
M2	349	1.36	18.7	31.2	45.9	4.2	32
M3	353	1.45	11.3	36.5	48.3	3.9	28
M4	356	1.59	7.3	31.3	56.2	5.1	21
M5	351	0.59	51.4	38.4	9.7	0.6	70

del 95% de los pares de moléculas que cumplen el criterio geométrico también cumplen la definición energética, aumentando este porcentaje al disminuir la temperatura. Estos resultados también concuerdan con los datos de simulaciones anteriores [155, 156].

Como podía esperarse a partir de los resultados sobre las funciones de distribución radial mostrados antes, los modelos M2 y M3 predicen una variación en el número de enlaces de hidrógeno con la temperatura mucho más pronunciada que los restantes. Para M4, el reescalado del potencial de LJ reduce ligeramente el número de EH que se forman respecto a M1, pero su variación con la temperatura no sufre grandes cambios. Finalmente, M5 da un número de EH mucho menor que todos los demás modelos, junto con una fracción de moléculas no enlazadas mucho más alta. Hoffmann y Conradi han calculado el grado de formación de enlaces de hidrógeno en función de la temperatura en el metanol y el etanol, usando medidas de RMN y relacionando el desplazamiento químico observado con el número de EH [174]. En su trabajo, estos autores definen la

variable  $\eta$  como el número relativo de EH existentes a una temperatura dada, tomando como referencia la temperatura ambiente, donde  $\eta = 1$ . Y a partir de los datos de RMN deducen que  $\eta \approx 0.85$  a 350 K, que puede compararse con el valor obtenido dividiendo el número de EH dado por las simulaciones a 350 K y 298 K. Para M1, obtenemos  $\eta = 0.89$ , mientras que M2 y M3 dan ambos  $\eta = 0.77$ . Los dos modelos de referencia, M4 y M5, dan  $\eta = 0.87$  y  $\eta = 0.73$ , respectivamente. Luck y col. también han calculado el número de grupos OH libres que hay en distintos líquidos, analizando los cambios que la formación de enlaces de hidrógeno induce en las frecuencias de vibración correspondientes al modo de tensión OH. Para el etanol, obtienen que el número de grupos OH libres es  $\approx 0\%$  por debajo de 250 K,  $\approx 2 - 3\%$  a temperatura ambiente y  $\approx 6 - 7\%$  a 350 K [175]. De acuerdo a su trabajo, ese número corresponde a la suma de moléculas no enlazadas y moléculas que actúan como aceptoras del átomo de hidrógeno, pero no como donantes. Todos los modelos aquí estudiados dan porcentajes demasiado altos para la fracción de moléculas no donantes, siendo los resultados de M1 los más cercanos a los datos de Luck y col. Estos resultados concuerdan con las conclusiones obtenidas recientemente a partir de medidas de difracción de neutrones, que indican que el modelo OPLS exagera la fuerza del enlace de hidrógeno [176, 177]. A pesar de ello, es el modelo OPLS original el que mejor reproduce, en conjunto, los datos experimentales sobre el número de enlaces de hidrógeno y su variación con la temperatura, mientras que el modelo polarizable y el renormalizado enfatizan demasiado la dependencia con la temperatura.

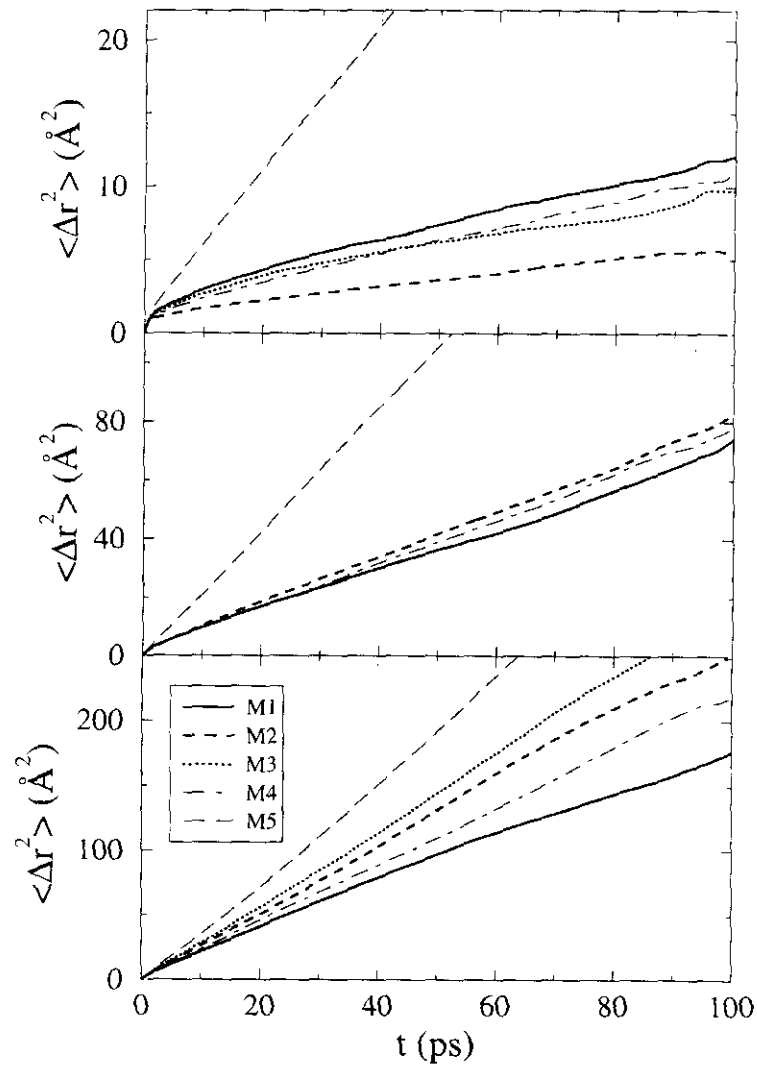
### 4.4.3 Dinámica

El desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas se muestra en la figura 4.4. Los valores calculados para el coeficiente de autodifusión, a partir de la pendiente a largos tiempos de las curvas mostradas en esa figura, se dan en la tabla 4.6, junto con los datos experimentales de Karger y col. [178]. M1 da coeficientes de autodifusión bastante próximos a los experimentales a todas las temperaturas exploradas. En cambio, M2 y, sobre todo, M3 dan coeficientes que son demasiado altos a 350 K y demasiado pequeños a 223 K, lo que apunta a una sobreestimación de los efectos causados por la variación en la temperatura o la densidad. Los coeficientes de autodifusión obtenidos con M4 son semejantes a los dados por M1 y M5 da valores mucho mayores que los restantes modelos a cualquier temperatura, poniendo de manifiesto la gran movilidad de las moléculas causada por el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno.

Las funciones de correlación reorientacional individuales se han calculado por medio de las ecuaciones (2.83) y (2.84), utilizando como vectores de referencia un vector unitario en la dirección del enlace O—H [ $C_l^{\text{OH}}(t)$ ] y otro en la dirección del momento dipolar total [ $C_l^\mu(t)$ ]. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la figura 4.5.

**Tabla 4.6:** Coeficientes de autodifusión en  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Los dos primeros valores experimentales se han calculado mediante la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher, empleando los parámetros dados en la referencia [178] para ajustar sus datos experimentales de RMN. El tercero corresponde al resultado experimental obtenido por los mismos autores a 352 K y 5 MPa [178].

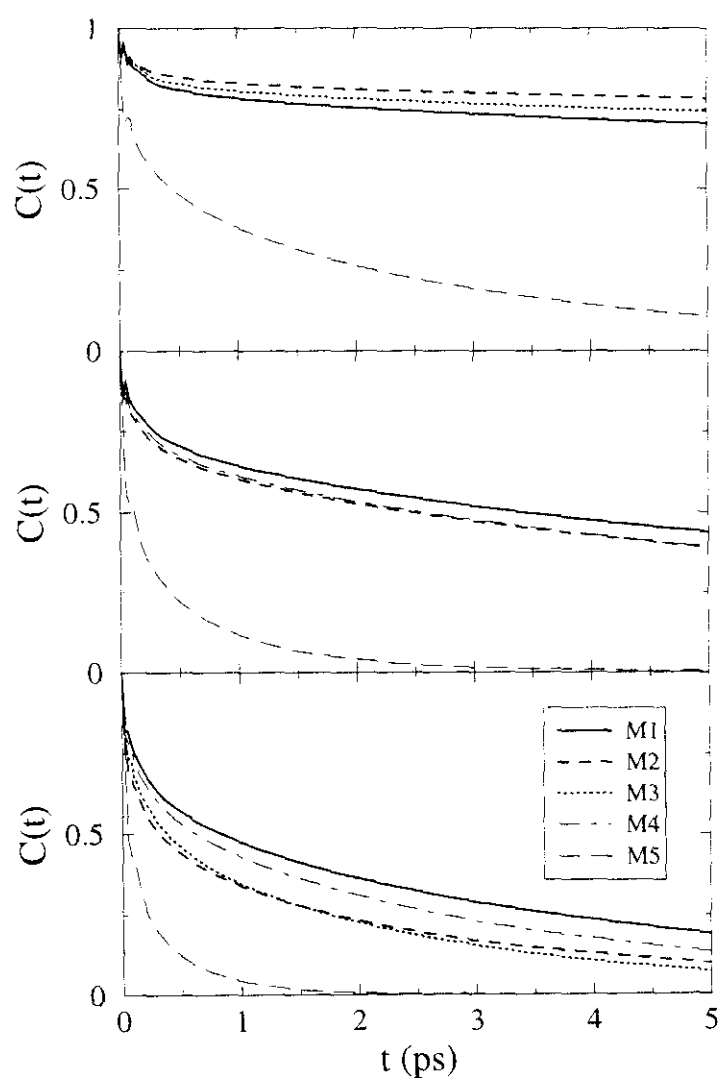
$T$ (K)	M1	M2	M3	M4	M5	Exp.
$\approx 223$	0.17	0.08	0.11	0.15	0.80	$\approx 0.18$
$\approx 298$	1.1	1.3	1.1	1.2	3.5	$\approx 1.2$
$\approx 350$	3.1	4.4	5.1	3.5	6.8	$\approx 3.3$



**Figura 4.4:** Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas a 223 (arriba), 298 (centro) y 350 K (abajo).

**Tabla 4.7:** Tiempos de correlación reorientacional. Los valores experimentales se han tomado de la referencia [179].

$T$ (K)	$\tau_2^{\text{OH}}$ (ps)						$\tau_1^{\mu}$ (ps)					
	M1	M2	M3	M4	M5	Exp.	M1	M2	M3	M4	M5	Exp.
$\approx 223$	60	162	78	59	2	133	143	369	208	119	3	294
$\approx 298$	9	7	—	7	$< 1$	18	24	17	—	17	1	33
$\approx 350$	3	2	1	2	$< 1$	—	7	3	3	5	$< 1$	—



**Figura 4.5:** Función de autocorrelación reorientacional,  $C_2^{\text{OH}}(t)$ , a 223 (arriba), 298 (centro) y 350 K (abajo).

La parte de largos tiempos de estas curvas se ha ajustado mediante una función exponencial<sup>¶</sup>. Los tiempos de correlación,

$$\tau_l = \int_0^\infty C_l(t) dt, \quad (4.27)$$

se han calculado integrando  $C_l(t)$  hasta  $t_{\max} = 25$  ps y empleando los parámetros del ajuste para obtener la contribución de la función a la integral a partir de  $t_{\max}$ . En la tabla 4.7 se dan los tiempos de correlación obtenidos para los dos casos que pueden compararse con datos experimentales,  $\tau_2^{\text{OH}}$  y  $\tau_1^\mu$ . El primero es equivalente al tiempo de relajación medido mediante RMN en muestras con  $^{17}\text{O}$ , mientras que el segundo puede obtenerse a partir de medidas de relajación dieléctrica [179]. En el modelo OPLS la rotación molecular es demasiado rápida, dando tiempos de correlación reorientacional bastante menores que los experimentales. Este hecho ya fue reseñado por Saiz y col. [156] y nuestros resultados concuerdan con los de estos autores. Con el modelo polarizable, los tiempos obtenidos a 298 y 350 K son menores que los dados por M1, desviándose aún más del experimento. A 223 K, sin embargo, la influencia de los elevados dipolos inducidos que aparecen fortalece los enlaces de hidrógeno, lo cual restringe el movimiento rotacional y hace que  $\tau$  aumente enormemente, acercándose al tiempo experimental a esta temperatura. No obstante, el mal comportamiento de este modelo a temperaturas mayores indica que se trata sólo de un hecho fortuito. Las curvas correspondientes a M3 son semejantes a las del modelo polarizable, del mismo modo que las obtenidas con M4 tienen un comportamiento muy similar a las del modelo OPLS. Por último, M5 da funciones de correlación rotacional que decaen a cero extremadamente rápido. En este caso, la laxitud de la estructura que se forma permite que las moléculas se muevan casi libremente, dando tiempos de correlación que son uno o dos órdenes de magnitud menores que los obtenidos experimentalmente o empleando cualquiera de los otros modelos.

El conjunto de resultados aquí presentados permiten estimar de forma cualitativa como actúa la polarizabilidad en el líquido. A medida que aumenta la densidad y disminuye la energía cinética de las moléculas, los efectos colectivos ganan importancia y la magnitud del momento dipolar inducido medio aumenta, lo que en los modelos aquí estudiados se traduce en un claro cambio de las propiedades estáticas y dinámicas del sistema con la temperatura. Comparando el modelo polarizable con un potencial entre pares efectivo se observa que, a temperaturas por encima de la temperatura de referencia empleada en la parametrización, el primero da un sistema menos estructurado y que se mueve más rápidamente, produciéndose el efecto contrario a temperaturas menores.

Al comparar con resultados experimentales, nuestros datos indican que la mejor descripción del etanol líquido se obtiene con el modelo OPLS original. Salvo para los tiempos

<sup>¶</sup>En el ajuste se utilizaron los valores de  $C_l(t)$  comprendidos en el intervalo entre 5 y 25 ps.

de correlación orientacional, este modelo proporciona resultados termodinámicos, estructurales y dinámicos que concuerdan bastante bien con el experimento. En cambio, los modelos M2 y M3 sobreenfatizan demasiado la variación con el estado termodinámico de los efectos colectivos, de modo que las propiedades que predicen son demasiado sensibles a los cambios de temperatura y densidad.

El buen comportamiento del modelo OPLS, en el rango de temperaturas explorado aquí, puede atribuirse al hecho de que el entorno local de las moléculas en el líquido no cambia demasiado en dicho intervalo. Así, la densidad sólo aumenta un 10% entre 223 y 350 K y no cabe esperar que esta variación origine grandes cambios a escala local, como confirman los datos de relajación dieléctrica obtenidos por Barthel y col. Estos autores calcularon el factor de correlación de Kirkwood,  $g = \mu_{eff}^2 / \mu_{gas}^2$ , entre 250 y 330 K y sus datos muestran que  $g$  no cambia mucho en ese rango de temperaturas y que por debajo de unos 290 K se mantiene prácticamente invariable [180]. Esto explica porqué un modelo con un momento dipolar efectivo invariable puede reproducir bien los resultados experimentales y el cambio en las propiedades observadas dentro de un rango moderado de temperaturas.

Los fallos del modelo polarizable, algo decepcionante en comparación con el potencial original, se deben a varios motivos. En primer lugar, como ya se indicó, el modelo se ha parametrizado de un modo muy burdo, pues nuestro objetivo era simplemente estudiar la magnitud de los efectos causados por la introducción de la polarizabilidad en un modelo simple comparable al potencial OPLS. Posiblemente, el hecho de introducir un solo centro polarizable isotrópicamente enfatiza demasiado los efectos del campo electrostático local en la creación de dipolos inducidos. Una indicación de esto aparece en la función  $g_{OO}(r)$ : A 298 y 350 K, ésta función presenta con el modelo polarizable un primer máximo que es algo menos pronunciado que con el modelo OPLS; pero el segundo pico es en cambio mayor, apuntando a la existencia de fuertes correlaciones entre los dipolos inducidos centrados en el átomo de O, las cuales se manifiestan preferentemente en este segundo pico por la menor importancia de las fuerzas de corto alcance a estas distancias. Asimismo, utilizando el momento dipolar total obtenido a cada temperatura para calcular el factor de correlación de Kirkwood, tenemos  $g = 2.90, 2.22$  y  $1.75$  a 223, 298 y 350 K, respectivamente, mientras que los resultados de Barthel y col. indican que  $g$  varía solamente de 2.85 a 2.5 en el mismo rango de temperaturas [180]. Esto confirma que el modelo polarizable sobreestima la variación con la densidad del momento dipolar inducido, siendo éste el origen de los grandes cambios observados en las propiedades predichas por el modelo cuando disminuye la temperatura, los cuales resultan mucho mayores que los observados realmente. En este sentido, repartir la polarizabilidad entre todos los átomos de la molécula permitiría mejorar la calidad de los resultados obtenidos y es, posiblemente, el único modo de obtener un modelo polarizable realista. También

sería necesario reparametrizar más cuidadosamente los parámetros correspondientes al potencial de LJ, ajustándolos individualmente para cada átomo siguiendo un esquema semejante al presentado en la referencia [166]. Por este motivo, un estudio completo del modelo propuesto por Gao y col. [150], aplicándolo a diversos estados termodinámicos, sería muy interesante para comprobar las fortalezas y debilidades de un modelo polarizable aplicable a los alcoholes. Alternativamente, se podría disminuir la magnitud de los cambios que el modelo predice, simplemente disminuyendo el valor usado para la polarizabilidad. Sin embargo, esto requeriría compensar esa disminución con un aumento del momento dipolar permanente, de modo que nuevamente seríamos incapaces de reproducir las propiedades de la molécula aislada. Una situación análoga se da en el caso del agua, en el que existen algunos modelos polarizables que exhiben un acuerdo razonable con los datos experimentales en condiciones normales, únicamente a expensas de usar un momento dipolar permanente considerablemente mayor que el correspondiente a la fase gaseosa [145].

Las razones del fallo del esquema de renormalización (M3) pueden buscarse en las aproximaciones realizadas en el tratamiento teórico. Para llegar a la ecuación (4.15), asumimos que los dipolos inducidos eran paralelos al dipolo permanente de la molécula. Para comprobar la validez de esta aproximación, calculamos el promedio del coseno del ángulo formado por dos vectores unitarios en las direcciones del momento dipolar permanente y el campo electrostático local, encontrando que a 223 K el coseno de este ángulo es 0.93, mientras que a 350 K es sólo 0.84, lo que implica que el ángulo medio entre los dipolos permanente e inducido es de unos 30 grados. Por lo tanto, esta aproximación no es completamente válida en nuestro caso.

Finalmente, los resultados obtenidos con M4 y M5 muestran que el reescalado del potencial de LJ juega un papel muy pequeño en comparación con los cambios producidos por los distintos tratamientos de las interacciones electrostáticas. Esto permite asignar los efectos observados con el modelo M2 únicamente a la inclusión de la polarizabilidad molecular. En particular, cuando, como en M5, los efectos cooperativos no se incluyen de ningún modo en el campo de fuerzas, ni a través de un momento dipolar efectivo ni usando un modelo polarizable, las propiedades estáticas y dinámicas del sistema cambian drásticamente, perdiéndose todas aquellas características relacionadas con la existencia de una red de enlaces de hidrógeno y resultando un sistema mucho menos estructurado, en el que las moléculas se trasladan y rotan muy rápidamente.

#### 4.4.4 Cristal y fluido crítico

Para comprobar si estas conclusiones sobre los diversos modelos empleados son válidas en condiciones muy diferentes, realizamos cuatro simulaciones adicionales empleando los modelos OPLS original y OPLS-polarizable para estudiar qué comporta-



miento predicen para el cristal monoclinico y para el fluido en condiciones cercanas a las del punto crítico.

Como se señaló en el capítulo previo, la estructura del cristal estable fue elucidada por medio de difracción de rayos X [108] y confirmada mediante difracción de neutrones por nuestro grupo. Tomando como punto de partida las posiciones atómicas dadas en la referencia [108], se realizó una simulación a presión constante ( $P = 1$  kbar)<sup>ii</sup>, calentando el sistema desde 0 a 100 K y permitiendo variar la forma de la celda, con el objetivo de comprobar si el modelo de Jorgensen desarrollado para el estado líquido es capaz de reproducir razonablemente las constantes de celda del cristal (pueden verse más detalles sobre este particular en el capítulo 7. En este caso, al tener un sistema periódico, sería más correcto tratar las interacciones de largo alcance con el método de las sumas de Ewald, que recientemente se ha adaptado a sistemas con condiciones de contorno periódicas no ortogonales [181], en lugar del campo de reacción. Sin embargo, como resulta bastante complicado implementarlo en estas condiciones y pretendemos únicamente comparar el comportamiento de los modelos polarizable y no polarizable, aquí se optó por seguir utilizando el método del campo de reacción y realizar las simulaciones con las mismas condiciones empleadas anteriormente en el estudio de la fase líquida.

Las constantes de celda que obtuvimos así con el modelo OPLS a 100 K son las siguientes:  $a = 5.491$  Å,  $b = 7.041$  Å,  $c = 8.331$  Å,  $\alpha = 90.01^\circ$ ,  $\beta = 101.54^\circ$  y  $\gamma = 89.99^\circ$ , dando una densidad de  $0.968$  g/cm<sup>3</sup>. Los valores experimentales a 87 K son  $a = 5.377$  Å,  $b = 6.882$  Å,  $c = 8.255$  Å y  $\beta = 102.2^\circ$ , siendo la densidad  $1.025$  g/cm<sup>3</sup> [108]. Las constantes calculadas son aproximadamente un 2% mayores que las experimentales, mientras que la densidad dada por el modelo es un 6% menor, lo que constituye un excelente resultado si consideramos que el potencial no fue desarrollado, en un principio, para dar cuenta de las propiedades del cristal. Asimismo, comprobamos que la estructura cristalina original se conserva, sin que se produzcan grandes distorsiones ni haya procesos difusivos.

Posteriormente, a partir de la configuración así obtenida, realizamos dos nuevas simulaciones en el colectivo microcanónico, una con el modelo OPLS y otra con la versión polarizable de dicho modelo. Los resultados obtenidos para las energías se dan en la tabla 4.8. Ambos modelos dan prácticamente el mismo resultado para la energía po-

---

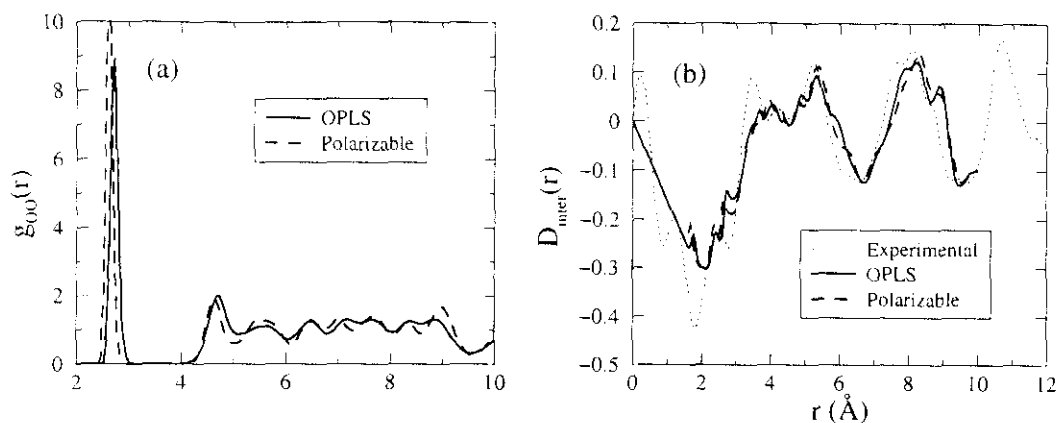
<sup>ii</sup>El modelo OPLS no reproduce exactamente la densidad correspondiente a una determinada presión, dando, en condiciones normales, una densidad que es aproximadamente un 5% menor que la real [155]. En consecuencia, cuando se fija la densidad al valor experimental, la simulación da una presión superior a 1 atm, típicamente varios cientos de bar. Por esta razón, decidimos fijar la presión a 1 kbar en las simulaciones NPT, pues este valor corresponde aproximadamente a la presión del líquido cerca del punto de fusión a la densidad experimental

**Tabla 4.8:** Resultados termodinámicos obtenidos con los modelos OPLS y OPLS polarizable para el cristal monoclinico y para el fluido en condiciones cercanas a la criticalidad.

Propiedad	Cristal monoclinico		Fluido critico	
	OPLS (M1)	OPLS-pol (M2)	OPLS (M1)	OPLS-pol (M2)
T (K)	100	99	519	515
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.968	0.968	0.276	0.276
$U_{\text{tors}}$ (kJ/mol)	1.3	1.3	2.4	2.4
$U_{\text{vdw}}$ (kJ/mol)	-14.8	-11.2	-5.1	-7.3
$U_{\text{qq}}$ (kJ/mol)	-37.9	-22.8	-8.7	-1.9
$U_{\text{pol}}$ (kJ/mol)	—	-18.9	—	-0.4
$U_{\text{elec}}$ (kJ/mol)	-37.9	-41.7	-8.7	-2.4
$U_{\text{int}}$ (kJ/mol)	-51.4	-51.6	-11.4	-7.2
$\mu_0$ (D)	2.22	1.71	2.22	1.71
$p$ (D)	—	1.48	—	0.14
$m$ (D)	2.22	3.08	2.22	1.79

tencial, aunque difieren en el peso relativo de las distintas contribuciones a la energía total. Como cabía esperar a partir de los resultados obtenidos en el líquido, la contribución culómbica es más importante en el caso del modelo polarizable, que presenta un momento dipolar inducido de 1.48 D y un momento dipolar total de 3.08 D.

La función de distribución radial  $g_{\text{OO}}(r)$  obtenida con los dos potenciales se muestra en la figura 4.6(a), mientras que en la figura 4.6(b) se compara la función  $D(r)$  intermolecular que dan ambos con la estimada a partir de los datos de difracción de neutrones. El máximo del primer pico de  $g_{\text{OO}}(r)$  aparece a 2.62 Å con el modelo polarizable y a 2.72 Å con el potencial OPLS, mientras que los datos de rayos X dan 2.716 y 2.730 Å para las dos distancias no equivalentes entre átomos de oxígeno vecinos [108]. El hecho de que el modelo polarizable de una separación menor que el no polarizable puede atribuirse, otra vez, a la localización de la polarizabilidad sobre el átomo de oxígeno, lo que enfatiza en demasía las interacciones OO. A pesar de ello, sus funciones de distribución radial totales son muy parecidas y, en ambos casos, las funciones  $D(r)$  simuladas reproducen bastante bien los picos observados en la curva experimental, aunque aparecen ligeramente desplazadas respecto a ésta, lo que se debe, en parte, a la menor densidad del cristal simulado. Además, hay que tener en cuenta que las distancias y ángulos de enlace empleados en ambos campos de fuerza son los correspondientes al líquido, los cuales no concuerdan exactamente con los del cristal real, en el que incluso las dos moléculas independientes que existen en la celda unidad tienen distancias y ángulos de enlace algo distintos [108].

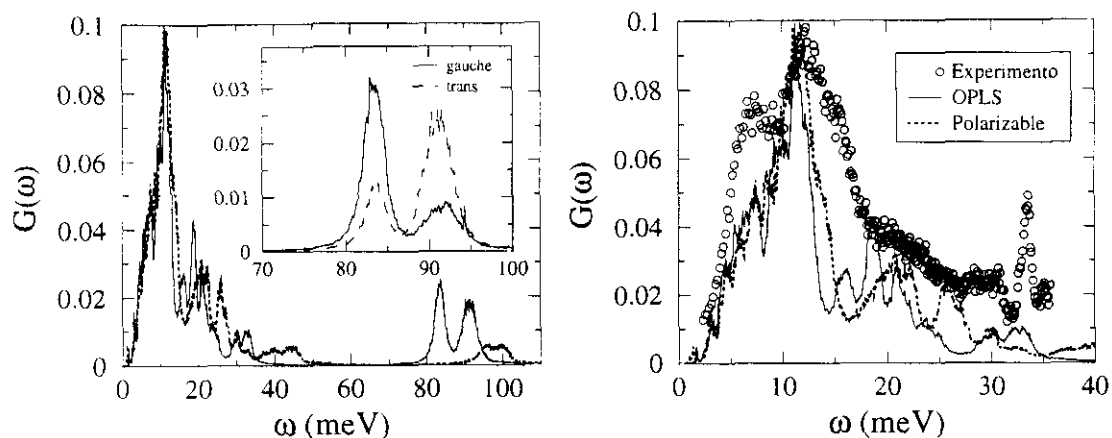


**Figura 4.6:** (a) Función de distribución radial parcial  $g_{OO}(r)$  del cristal monoclinico para los modelos OPLS (línea continua) y OPLS-polarizable (línea a trazos). (b) Comparación de la función  $D(r)$  intermolecular dada por los modelos OPLS y OPLS-polarizable con la curva experimental obtenida mediante difracción de neutrones (línea punteada).

Tomando estos hechos en consideración, el acuerdo entre experimento y simulación es razonable para ambos modelos, siendo necesario realizar investigaciones más detalladas, tanto en el plano experimental como en el teórico, para poder determinar claramente el papel jugado por la polarización en la estructura cristalina.

En lo que se refiere a las propiedades dinámicas, los dos modelos dan desplazamientos cuadráticos medios de los centros de masas muy similares: ninguno muestra trazas de difusión y los dos dan la misma amplitud de vibración.

La densidad de estados vibracionales dada por cada uno de ellos se presenta y compara con datos experimentales en la figura 4.7. La curva experimental muestra dos bandas anchas, cuyos máximos están situados en torno a 7 y 12 meV y corresponden, aproximadamente, a la envolvente de los distintos modos que se aprecian en las  $G(\omega)$  simuladas por debajo de unos 15 meV. Los modos con frecuencias entre 15 y 30 meV aparecen como un hombro en el espectro experimental, en el que también se observa un pico en torno a 33 meV que corresponde a la torsión interna del grupo metilo. Este pico no aparece en las curvas simuladas, al no haberse incluido ese grado de libertad interno en el potencial empleado. Los espectros obtenidos con los dos modelos estudiados muestran diferencias importantes, siendo éstas particularmente notables a frecuencias altas, donde se aprecia claramente que el correspondiente al potencial polarizable está desplazado hacia frecuencias mayores con respecto al dado por el modelo OPLS. Este último presenta dos picos bien definidos entre 80 y 95 meV, cuyo origen es el movimiento libracional del hidrógeno del grupo OH, que también da lugar a la aparición de una banda en el líquido a frecuencias similares. Saiz y col. han mostrado que contribuyen a dicha banda los átomos de H que participan en enlaces de hidrógeno, mientras que aquellos que no



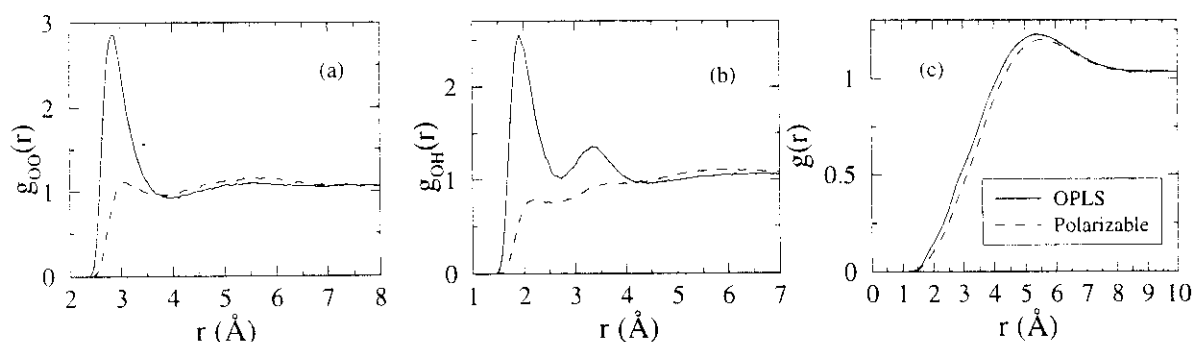
**Figura 4.7:** (a) Densidad de estados vibracionales del cristal monoclinico obtenida con los modelos OPLS (línea continua) y OPLS-polarizable (línea punteada). (b) Comparación de la región de bajas frecuencias de la densidad de estados vibracionales de los dos modelos con la curva experimental obtenida mediante medidas de dispersión inelástica de neutrones (círculos).

se encuentran formando EH dan lugar a una banda a frecuencias mucho menores, en torno a 45 meV [156]. En el cristal, todas las moléculas participan en dos enlaces de hidrógeno, en uno como aceptor y en otro como donante, y como la mitad de ellas se encuentran en la conformación *gauche* y la otra mitad en la conformación *trans* [108], podría pensarse que los dos picos que aparecen pueden asignarse a las libraciones de uno y otro conformero, respectivamente. Sin embargo, el cálculo separado de los espectros correspondientes a moléculas *gauche* y *trans* muestra que, si bien el primer pico es mayor que el segundo para el primer tipo de moléculas y a la inversa para las moléculas *trans*, los dos picos contienen contribuciones de ambos conformeros (véase el recuadro interior de la figura 4.7). Cuando se utiliza el modelo polarizable, esos picos se desplazan hacia frecuencias mayores, aproximándose entre sí, y pierden intensidad con respecto a la banda de bajas frecuencias. Esa frecuencia vibracional mayor puede atribuirse a que el modelo da una distancia entre oxígenos menor que el potencial OPLS y al hecho de que concentra el momento dipolar inducido en el oxígeno. Desafortunadamente, a estas frecuencias los espectros vibracionales están dominados por los modos intramoleculares, de forma que resulta difícil comparar estos resultados con datos experimentales para decidir sobre la bondad de uno y otro potencial.

Por último, hemos estudiado el comportamiento de ambos modelos cuando se aplican al fluido en condiciones cercanas a las del punto crítico. El modelo OPLS ya ha sido empleado para investigar mediante simulaciones de Monte Carlo la curva de coexistencia líquido-vapor de varios alcoholes [161], encontrándose que reproduce bastante bien la curva experimental, a pesar de usar un momento dipolar excesivo para el gas y para el fluido cerca de la región crítica. Por lo tanto, nuestro objetivo aquí es comprobar si dicho

modelo continúa dando resultados razonables para otras propiedades y determinar qué efectos causa la introducción explícita de la polarizabilidad en una fase poco densa. Un estudio completo requeriría la utilización de la técnica de Monte Carlo, para determinar cuales son los parámetros críticos correspondientes a cada modelo, pero dicho estudio se sale de nuestros propósitos. Aquí hemos realizado únicamente dos simulaciones en el colectivo microcanónico para un sistema cuya densidad y temperatura coinciden con los valores experimentales para la densidad y temperatura críticas ( $T_c = 514$  K,  $\rho_c = 0.276$  g/cm<sup>3</sup>) [172], empleando el modelo OPLS clásico y la versión polarizable. Los datos termodinámicos así obtenidos se resumen en la tabla 4.8. Como puede verse, la baja densidad del sistema estudiado se manifiesta en el pequeño valor del momento dipolar inducido medio obtenido en las simulaciones con el modelo polarizable, lo que nos indica la desaparición casi completa de los efectos cooperativos en estas condiciones.

Las funciones de distribución radial parciales,  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$ , se muestran en la figura 4.8. Los dos modelos estudiados muestran ahora un comportamiento totalmente diferente. Mientras que el modelo OPLS da curvas muy semejantes a las obtenidas en el caso del líquido en condiciones normales, el potencial polarizable da funciones de distribución radial mucho menos estructuradas. Como antes, estas diferencias se diluyen al promediar sobre todos los pares posibles para obtener la  $g(r)$  total, por lo que sería necesario realizar estudios adicionales empleando la sustitución isotópica junto con la difracción de rayos X, para poder comprobar la veracidad de los resultados dados por uno y otro modelo. Aún así, los resultados obtenidos para el agua sí parecen indicar que el uso de un potencial entre pares efectivo sobreenfatiza demasiado la fuerza de las interacciones de enlaces de hidrógeno y la estructura local en la región supercrítica [151, 152], en concordancia con nuestros resultados y apuntando al error introducido por el uso de un momento dipolar efectivo demasiado alto.



**Figura 4.8:** (a) Función de distribución radial parcial  $g_{OO}(r)$  del fluido supercrítico para los modelos OPLS (línea continua) y OPLS-polarizable (guiones). (b) Análogo para  $g_{OH}(r)$ . (c) Lo mismo para la función de distribución radial total (parte intermolecular).

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado en detalle cuál es el efecto de incluir la polarizabilidad en un modelo simple del etanol. Como se ha visto en los resultados presentados, las interacciones de Van der Waals y electrostáticas compiten entre sí para definir la estructura y la dinámica del sistema. La introducción de la polarizabilidad en el potencial original, ya sea de forma explícita o renormalizando el momento dipolar efectivo para cada estado termodinámico, aumenta fuertemente la dependencia con la densidad de las propiedades estudiadas. En este caso, se encuentra que la contribución electrostática a la energía interna y la relación  $U_{\text{elec}}/U_{\text{vdw}}$  varían mucho con la densidad, mientras que las otras propiedades cambian también de forma análoga. Así, cuando se comparan el modelo polarizable y el potencial original a una temperatura menor (densidad mayor) que el estado de referencia, el primero da una entalpía de vaporización mayor, así como una estructura más ordenada y con una dinámica más lenta que el segundo modelo. Y la situación inversa se da cuando se comparan a una temperatura mayor que la usada como referencia para la parametrización. Sin embargo, el modelo polarizable que se ha investigado aquí es demasiado sensible y predice cambios con la temperatura y la densidad mucho mayores que los realmente observados. En cambio, el potencial OPLS, que utiliza un momento dipolar efectivo independiente del estado termodinámico, da buenos resultados para todas las condiciones termodinámicas estudiadas, e incluso es capaz de reproducir aceptablemente la estructura y la densidad de estados vibracionales del cristal monoclinico, a pesar de ser un modelo desarrollado para dar cuenta de las propiedades de la fase líquida. También reproduce bastante bien los resultados experimentales sobre el número de enlaces de hidrógeno y la dinámica del etanol líquido, aunque predice una dinámica de reorientación molecular excesivamente rápida, dando tiempos de correlación rotacional mucho menores que los experimentales. La introducción de la polarizabilidad no soluciona este problema, pues el potencial polarizable da también tiempos de correlación demasiado pequeños a temperatura ambiente y sólo consigue dar tiempos razonables a 223 K, a expensas de enfatizar en demasía la estructura y subestimar el coeficiente de autodifusión. Este resultado muestra claramente los problemas que pueden encontrarse a la hora de buscar un potencial que describa igualmente bien todas las propiedades de un sistema dado. En este caso, un modelo que es capaz de dar cuenta de la dinámica traslacional del etanol líquido, falla a la hora de reproducir cuantitativamente la dinámica rotacional experimental. A pesar de ello, puede concluirse que el potencial OPLS original describe adecuadamente la mayoría de las propiedades del etanol líquido en un amplio rango de temperaturas. Este resultado puede atribuirse al hecho de que la densidad del líquido no varía excesivamente en el rango aquí estudiado, de modo que el entorno local de una molécula y, consecuentemen-

te, su momento dipolar inducido no sufrirán grandes alteraciones. Los datos de Barthel y col. confirman esta afirmación [180], y explican así porqué un potencial entre pares efectivo, parametrizado en condiciones estándar, puede emplearse con éxito en todo el rango líquido. Asimismo, nuestros resultados indican que la introducción de una polarizabilidad puntual isotrópica no es suficiente para representar de forma realista los efectos cooperativos en un líquido molecular de cierta complejidad, como puede ser el etanol. Si bien el desarrollo de un modelo polarizable adecuado exigiría un proceso de parametrización mucho más cuidadoso que el seguido aquí, de modo que los resultados obtenidos con nuestro potencial M2 y su desacuerdo con los datos experimentales no son sorprendentes, sí podemos establecer, a partir de ellos, que no es posible corregir completamente la sobrestimación que el modelo predice para la dependencia con la densidad de diversas propiedades utilizando un sólo centro de polarización. Por lo tanto, el único modo de incorporar de forma realista estos efectos colectivos, es tener en cuenta la polarizabilidad individual de cada átomo. En ese sentido, sería muy interesante comprobar en qué medida un campo de fuerzas como el de la referencia [150] mejora los resultados del modelo OPLS, mucho más simple. En nuestro caso, la complejidad de ese potencial lo hace completamente inapto a nuestro propósito de estudiar la transición vítrea, de modo que no hemos realizado ningún test sobre él.

Las diferencias entre el modelo OPLS y el potencial polarizable se hacen especialmente notables al aplicarlos al estudio de la estructura del fluido crítico. Los resultados obtenidos para el agua [151, 152] indican que es en la región supercrítica donde el fallo de los potenciales entre pares efectivos se hace más evidente. Estos modelos, al emplear un momento dipolar efectivo mayor que el momento dipolar real de la molécula en estas condiciones, predicen una estructura demasiado ordenada. La misma situación aparece aquí, por lo que puede imaginarse que la estructura real del etanol supercrítico es más cercana a la que da el potencial OPLS-polarizable que a la predicha por el modelo original de Jorgensen. Sin embargo, para comprobar esta hipótesis sería necesario comparar las funciones de distribución radial parciales presentadas en la figura 4.8 con las experimentales, no existiendo ninguna medición de estas últimas hasta el momento.

En resumen, el trabajo presentado a lo largo de este capítulo muestra que un potencial entre pares efectivo es capaz de reproducir adecuadamente un gran número de propiedades de la fase líquida en un amplio rango de condiciones, mientras que el uso de un modelo polarizable puede ser necesario a la hora de estudiar propiedades específicas, que pueden depender de los dipolos locales, o para investigar el comportamiento de las fases poco densas.

## Capítulo 5

# Estructura y dinámica del etanol líquido, superenfriado y vítreo

### 5.1 Introducción

A continuación se presentan los resultados que hemos obtenido para el etanol líquido y vítreo a partir de una serie de simulaciones de dinámica molecular. El objetivo perseguido es doble: por un lado, conseguir una descripción microscópica de los diferentes movimientos que se dan en estas fases y originan los fenómenos observados en el laboratorio y, por otro, estudiar en detalle la región correspondiente al líquido superenfriado, la cual no es accesible experimentalmente debido a la rápida formación de las fases ordenadas (cristal monoclinico o cristal plástico) en este rango de temperaturas (105-159 K).

Además, el metanol vítreo ha sido ampliamente estudiado mediante simulaciones por ordenador [29, 182, 183], de modo que nuestros resultados pueden usarse para establecer una comparación entre la dinámica de este sistema, formado por una molécula prácticamente rígida y la de un sistema como el etanol, que tiene un grado de libertad interno con una frecuencia lo suficientemente baja como para poder hibridarse con los modos de “red”. Precisamente, es muy probable que la presencia de este modo interno, que da lugar a los dos confórmeros *trans* y *gauche*, sea la responsable de la aparición de una fase plástica estable en el caso del etanol.

### 5.2 Detalles de las simulaciones

Todas las simulaciones descritas en este capítulo se realizaron empleando el modelo OPLS original de Jorgensen antes descrito (sección 4.2) y usando condiciones prácticamente iguales a las detalladas en el capítulo previo (sección 4.3). Así, empleamos



una celda de simulación cúbica conteniendo 216 moléculas de etanol bajo condiciones de contorno periódicas y las ecuaciones de movimiento se integraron por medio del algoritmo de Verlet utilizando un paso de tiempo  $\Delta t = 2.5$  fs. Las longitudes y ángulos de enlace se fijaron por medio del algoritmo SHAKE y las interacciones intermoleculares se truncaron empleando una función moduladora con los mismos valores que antes ( $R_c = 12.5$  Å,  $R_s = 11.5$  Å), aplicando las correcciones estándar a la presión y la energía por el truncamiento de las interacciones LJ [4], mientras que las interacciones electrostáticas se trataron con la técnica del campo de reacción ( $\epsilon_{cr} = 25$ ).

Partiendo de una configuración a temperatura ambiente, enfriamos ésta a presión constante ( $P = 0.8$  kbar)\* utilizando el algoritmo de Berendsen [46], hasta una temperatura de 5 K y a un ritmo de enfriamiento  $dT/dt \approx 0.1$  K/ps. Posteriormente, a partir de las configuraciones obtenidas así para diferentes temperaturas, realizamos simulaciones para doce estados distintos, en el colectivo microcanónico en esta ocasión, a fin de evitar que la dinámica del baño de presión pudiera interferir con la dinámica de las partículas [184] y facilitar el análisis de los datos<sup>†</sup>. En cualquier caso, la presión se mantuvo bastante estable en torno al valor inicial de 0.8 kbar, como puede verse en la tabla 5.1, donde se dan las condiciones termodinámicas de cada uno de los 12 estados investigados, así como los tiempos de equilibrado y producción empleados en las simulaciones.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Termodinámica y estructura

Los principales resultados obtenidos para cada una de las doce temperaturas exploradas se resumen en la tabla 5.1. Las energías obtenidas concuerdan con las calculadas durante la simulación de enfriamiento realizada a presión constante (figura 5.1) y, a temperaturas comparables, también coinciden con datos de simulaciones anteriores [156].

En la figura 5.1, además de la energía potencial, también se presenta la variación de la densidad con la temperatura, junto con los datos experimentales correspondientes al líquido [171]. En condiciones normales, el modelo OPLS da una densidad por debajo de la real ( $\approx 5$  % menor) [155], pero para la isóbara estudiada aquí, la densidad resultante es mayor que la densidad experimental a presión ambiente. Y como en el caso del metanol [182], el potencial subestima el coeficiente de expansión térmico, lo que hace

---

\*Esta isóbara es la misma que han estudiado Sindzingre y Klein para el metanol [182], lo que facilita la comparación entre los dos conjuntos de resultados.

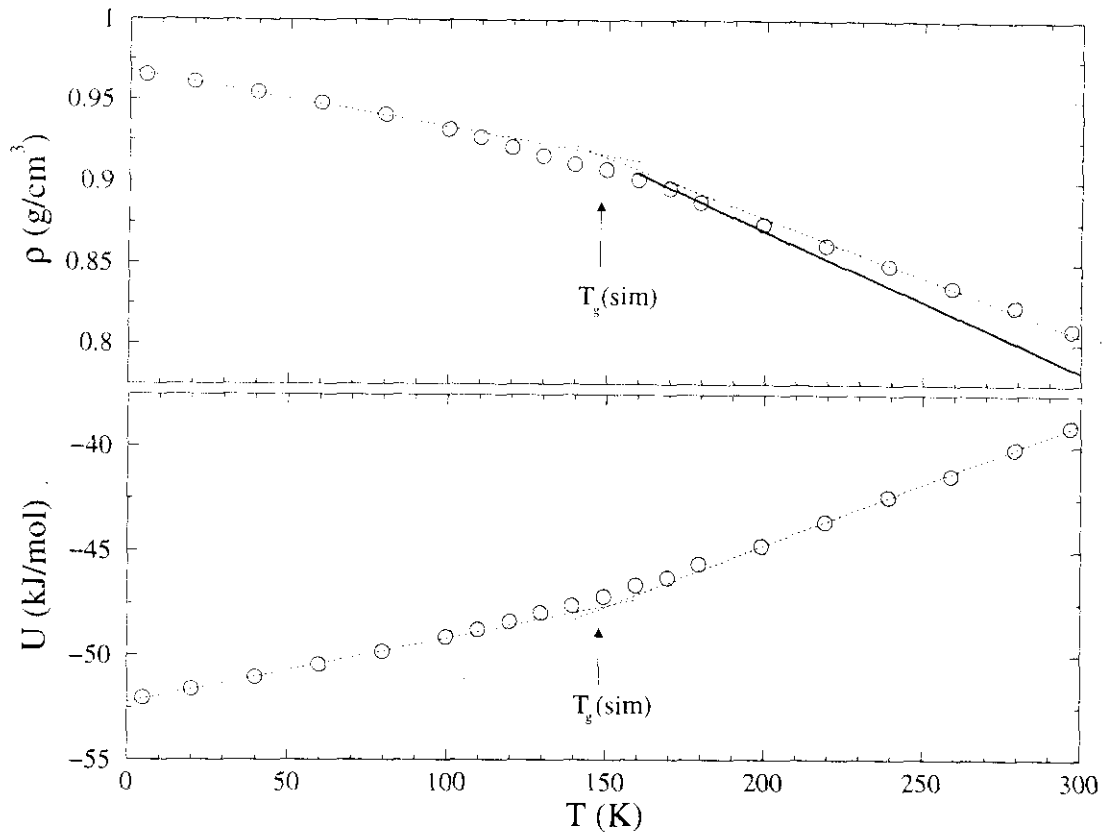
<sup>†</sup>Las funciones intermedias de dispersión se calcularon usando el paquete n-Moldyn [185], que no permite que haya variaciones en la forma o dimensiones de la celda durante la simulación.

**Tabla 5.1:** Condiciones de los diferentes estados simulados y resultados obtenidos.  $T$  es la temperatura media de la simulación en K,  $\rho$  la densidad del sistema en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $P$  la presión media en kbar,  $t_{\text{equil}}$  y  $t_{\text{sim}}$  son los tiempos de equilibrado y producción en ps,  $E_{\text{inter}}$  la energía potencial intermolecular en kJ/mol,  $U$  la energía potencial incluyendo las contribuciones intramoleculares, esto es, torsionales, en kJ/mol,  $\%_{\text{trans}}$  es el porcentaje de confórmeros *trans* y  $D$  es el coeficiente de autodifusión en  $\text{m}^2/\text{s}$ .

$T$	$\rho$	$P$	$t_{\text{equil}}$	$t_{\text{sim}}$	$E_{\text{inter}}$	$U$	$\%_{\text{trans}}$	$D$
298.6	0.810	0.83	100	246	-40.9	-38.9	50.2	$9.6 \times 10^{-10}$
256.3	0.835	0.79	300	492	-43.4	-41.5	53.5	$3.4 \times 10^{-10}$
216.5	0.861	0.74	500	819	-45.6	-43.8	57.1	$8.3 \times 10^{-11}$
188.0	0.888	0.99	1000	1638	-47.1	-45.5	59.3	$1.4 \times 10^{-11}$
160.0	0.901	0.82	1600	1638	-48.4	-47.0	64.8	$\approx 9.8 \times 10^{-13}$
142.6	0.911	0.83	3500	1638	-49.0	-47.6	65.4	$\approx 1.2 \times 10^{-12}$
123.6	0.918	0.71	3500	1638	-49.6	-48.3	68.0	$\approx 3.3 \times 10^{-13}$
104.4	0.932	0.98	3500	1638	-50.3	-49.0	66.8	$\approx 1.7 \times 10^{-13}$
85.4	0.941	0.96	5000	1638	-50.9	-49.6	66.1	$\approx 1.4 \times 10^{-13}$
61.1	0.948	0.85	3500	1638	-51.6	-50.4	66.8	$\approx 0$
41.5	0.955	0.84	2600	1638	-52.1	-51.0	66.8	$\approx 0$
5.9	0.965	0.82	2600	1638	-53.1	-52.0	66.2	$\approx 0$

que la curva experimental ( $P = 1$  bar) y la correspondiente a las simulaciones ( $P = 0.8$  kbar) coincidan en el punto de fusión del cristal estable,  $T_f = 159$  K.

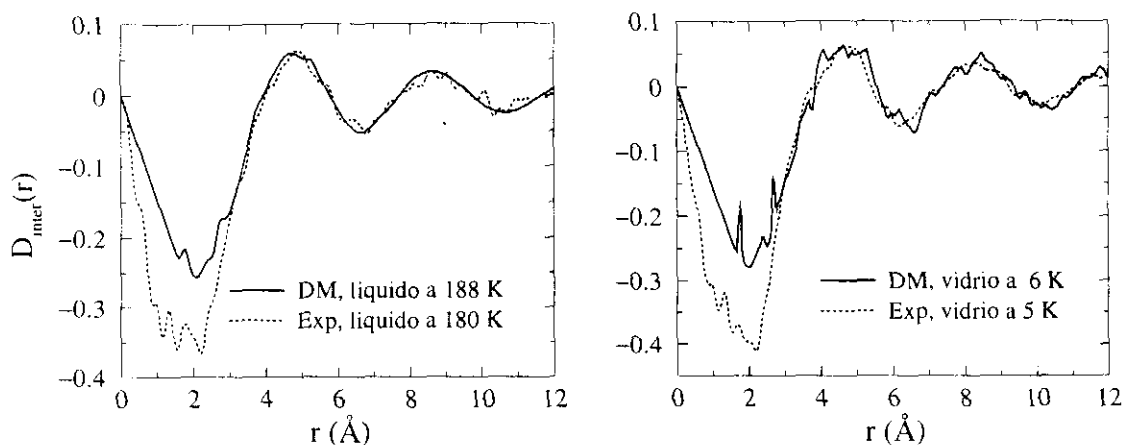
La densidad y la energía potencial muestran un cambio de comportamiento que se extiende en un amplio rango de temperaturas centrado en torno a 150 K. El cambio en la pendiente de las curvas revela que el sistema está cayendo fuera de las condiciones de equilibrio, al no ser las simulaciones lo suficientemente largas como para que éste pueda explorar todo el espacio fásico. La temperatura de transición vítrea correspondiente a la simulación, calculada a partir del cambio en la pendiente de dichas curvas, resulta unos 50 K superior a la experimental. El mismo comportamiento se observa en el metanol [ $T_g(\text{exp}) = 103\text{K}$ ,  $T_g(\text{sim}) = 155\text{K}$ ] [182], pudiendo atribuirse al elevado ritmo de enfriamiento empleado en las simulaciones, varios órdenes de magnitud mayor que el usado en las medidas calorimétricas a partir de las que se define  $T_g$ . El cambio en la curva del volumen frente a la temperatura aparece cuando la escala temporal de los movimientos involucrados en la relajación volúmica que sigue a un cambio de temperatura, se hace del mismo orden que el tiempo de observación. Al aumentar el ritmo de enfriamiento esta pérdida de ergodicidad ocurre antes, haciendo que la transición aparezca a temperaturas muy superiores a las obtenidas en el laboratorio y se haga menos definida, al extenderse sobre un rango de temperaturas mayor [63] (véase el apéndice B para obte-



**Figura 5.1:** Variación de la densidad (arriba) y la energía potencial (abajo) con la temperatura obtenidas durante la simulación de enfriamiento realizada a presión constante. La línea sólida corresponde a los datos experimentales para la densidad del etanol líquido [171] y las líneas punteadas muestran el comportamiento a temperaturas altas y bajas. Su cruce define la temperatura de transición vítrea correspondiente a la simulación,  $T_g(\text{sim}) \approx 150$  K.

ner detalles adicionales sobre la influencia del ritmo de enfriamiento en las propiedades observadas). A pesar de ello, el cambio en la expansividad al atravesar la zona de transformación vítrea, obtenido a partir de los datos mostrados en la figura 5.1, concuerda bastante bien con los valores experimentales. Así, por encima de 160 K, la pendiente de la curva de la densidad frente a la temperatura nos da un coeficiente de expansión térmica,  $\alpha_T = (1/V)(dV/dT) \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , comparable a los valores típicos del etanol líquido [118]; mientras que por debajo de 140 K,  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , muy cercano al resultado obtenido a partir de las medidas de difracción de neutrones (ver capítulo 3). Por lo tanto, nuestros resultados reproducen uno de los signos más claros de la transición vítrea.

Estudios previos han mostrado que la estructura intermolecular que predice el modelo OPLS para el líquido normal concuerda con los resultados de rayos X y de difracción de neutrones [156], como se señaló en el capítulo anterior. Este resultado también es



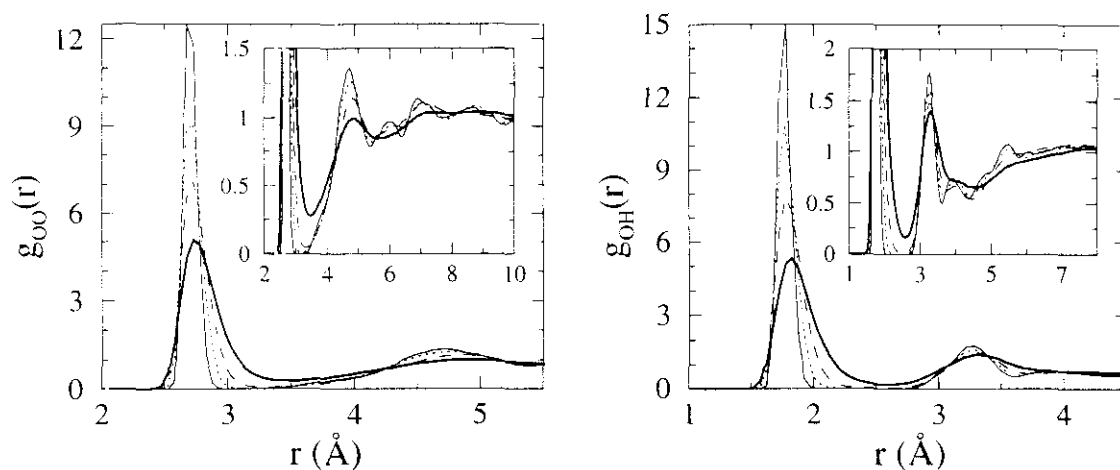
**Figura 5.2:** Comparación de la parte intermolecular de la función  $D(r)$  obtenida mediante simulación (línea continua) para el líquido (izquierda) y el vidrio (derecha) con los resultados de difracción de neutrones (línea punteada).

válido para el vidrio, como puede comprobarse en la figura 5.2, donde se comparan las funciones  $D(r)$  intermoleculares correspondientes al líquido y al vidrio con los resultados de difracción de neutrones obtenidos en D4B [114]. Como ya se comentó en la discusión de los datos de difracción, la estructura del líquido y el vidrio son muy semejantes, por lo que no resulta sorprendente que el modelo sea capaz de reproducir igualmente bien las curvas experimentales correspondientes al líquido y al vidrio<sup>†</sup>.

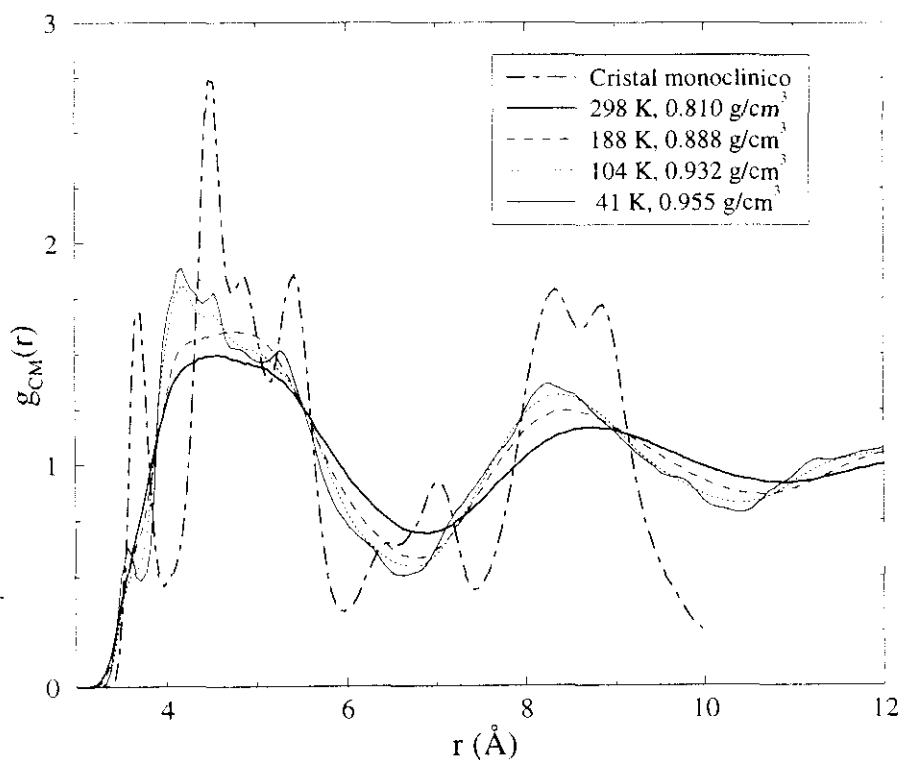
En la figura 5.3 se muestran las funciones de distribución radial correspondientes a los pares OO y OH a varias temperaturas. A medida que se enfría el sistema, el primer y el segundo pico se vuelven más intensos y estrechos, indicando que la primera y la segunda capa de vecinos se hacen más definidas a causa de la ralentización del movimiento molecular, pero su posición no cambia demasiado con la temperatura, como ya se vió en el capítulo anterior. Para temperaturas por debajo de unos 100 K, aparecen pequeños picos adicionales a distancias entre 5 y 8 Å, que pueden relacionarse con el aumento del orden de alcance intermedio originado por la formación de largas cadenas de moléculas unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno (EH), como se verá después; aunque también hay que tener en cuenta la no ergodicidad del sistema a estas temperaturas.

Esos picos aparecen en posiciones muy próximas a las correspondientes a los picos de las  $g(r)$  parciales (OO y OH) del cristal monoclinico, apuntando a la semejanza en el orden local entre ambas fases. Esto se muestra en más detalle en la figura 5.4, donde se compara la función de distribución radial de los centros de masas del cristal con la del líquido, el líquido superenfriado y el vidrio.

<sup>†</sup>La discrepancia entre las curvas simulada y experimental, en la región comprendida entre 1.5 y 3 Å, se debe al error cometido al sustraer la parte intramolecular de la función, como se indicó en la sección 4.4



**Figura 5.3:** Funciones de distribución radial,  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$ , para cuatro temperaturas: 298 K (línea gruesa continua), 188 K (línea a trazos), 104 K (línea punteada) y 41 K (línea fina continua). Los recuadros interiores muestran en detalle la región correspondiente al segundo pico y los que le siguen.



**Figura 5.4:** Funciones de distribución radial de los centros de masas para el cristal monoclinico a 100 K (línea gruesa de puntos y rayas), el líquido a 298 K (línea gruesa continua), el líquido superenfriado a 188 K (línea a trazos), y el vidrio a 104 K (línea punteada) y 41 K (línea fina continua).

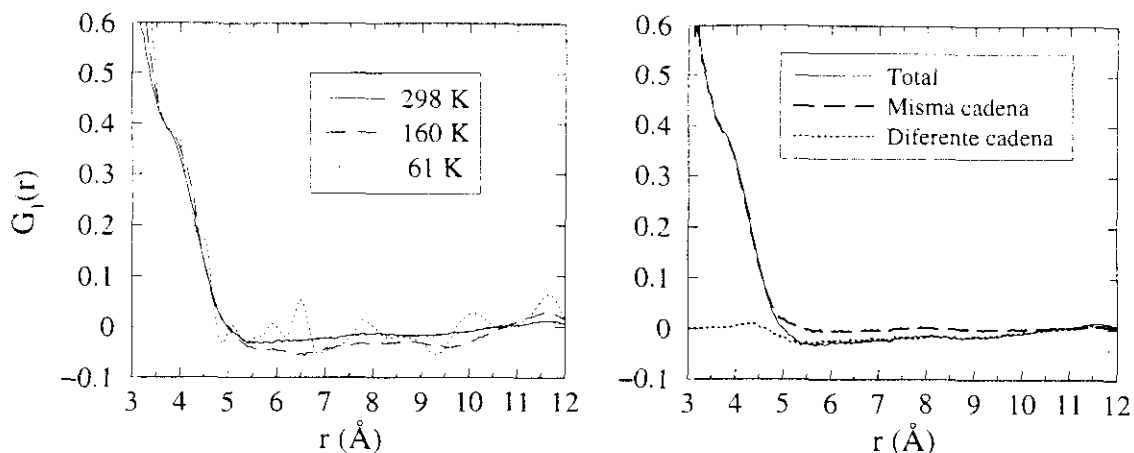
El primer pico que se observa en el líquido corresponde a la envoltura de la primera serie de cuatro picos bien definidos que se ven en el cristal. A medida que se enfría el líquido, las cadenas se hacen más largas y el movimiento molecular se ralentiza, dando lugar a un ordenamiento más definido que, por debajo de 100 K, cuando el líquido se congela para dar una estructura fija, muestra claros parecidos a distancias cortas con el del cristal. Así, el primer pico de la fase monoclinica a 3.7 Å aparece como un hombro en la  $g_{CM}(r)$  del vidrio a 104 K y como un pico bien definido a 41 K, mientras que la banda ancha del líquido se transforma en varios picos más estrechos en el vidrio, los cuales guardan cierta semejanza con los picos cristalinos que hay entre 4.5 y 6.5 Å. La ausencia de orden de largo alcance en el líquido y el vidrio resulta también patente en la reducción de la amplitud de los picos a medida que se agrandan las distancias, desapareciendo las correlaciones moleculares de forma casi completa para  $r > 12$  Å, al igual que se observa en las medidas de difracción.

También hemos explorado el grado de orden orientacional por medio de la siguiente función de correlación:

$$G_1(r) = \langle P_1[\cos \theta(r)] \rangle = \langle \cos \theta(r) \rangle, \quad (5.1)$$

siendo  $P_1$  el primer polinomio de Legendre y  $\theta(r)$  el ángulo entre un vector de referencia correspondiente a dos moléculas cuyos centros de masa están separados por una distancia  $r$ . En la figura 5.5(a) se muestra esta función para tres temperaturas diferentes, calculada utilizando el momento dipolar de la molécula como vector de referencia. Sólo a distancias cortas,  $r < 5$  Å, esto es, aquellas correspondientes a la primera capa de moléculas vecinas en el líquido, existe una correlación grande entre las orientaciones de las moléculas y  $G_1(r) > 0$ . Para separaciones mayores, esta función de correlación angular es muy próxima a cero, indicando que las moléculas están orientadas al azar. Resulta interesante comprobar que la extensión de las correlaciones orientacionales coincide con la observada en el cristal plástico y el vidrio orientacional, donde, más allá de los primeros vecinos, un modelo que emplea una distribución aleatoria de orientaciones moleculares es capaz de reproducir bien el resultado experimental [116]. Asimismo, tampoco se observan grandes cambios en  $G_1(r)$  al descender la temperatura, salvo por la aparición de algunos picos adicionales a causa del congelamiento de los movimientos rotacionales.

Para determinar la influencia de los enlaces de hidrógeno en el grado de orden orientacional, se calculó  $G_1(r)$  de forma separada para las moléculas que pertenecen al mismo agregado de moléculas unidas entre sí mediante una serie ininterrumpida de EH (véase el apartado 5.3.3) y para aquellas que no pertenecen a ese agregado. El resultado a temperatura ambiente se muestra en la figura 5.5(b), junto con la función total. Resulta evidente que la parte positiva de  $G_1(r)$  se debe a la correlación angular existente entre moléculas vecinas que cumplen los requisitos geométricos asociados con la presencia de



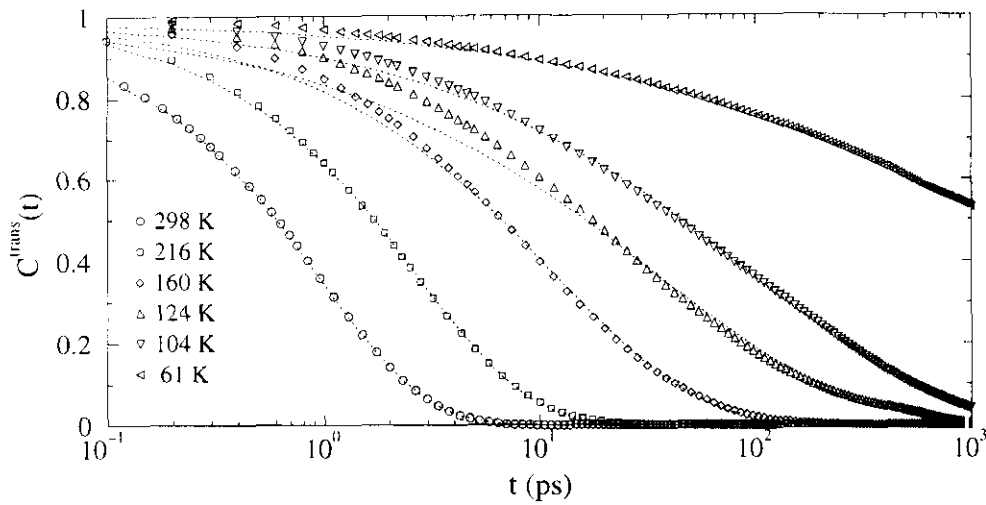
**Figura 5.5:** (a) Funciones de correlación orientacional a 298 K (línea continua), 160 K (línea a trazos) y 61 K (línea punteada). (b) Contribución a la función de correlación orientacional a temperatura ambiente de las moléculas que pertenecen a la misma cadena (línea gruesa a trazos) y de las que no pertenecen a ella (línea gruesa punteada).

un  $\text{EH}^{\S}$ , mientras que las moléculas que no están directamente enlazadas se encuentran orientadas de forma prácticamente aleatoria.

### 5.3.2 Rotación interna

El etanol tiene una forma *trans* y otra *gauche*, ésta con dos imágenes especulares, siendo el conformero *trans* el más estable en la fase gaseosa [121, 155]. La interconversión entre uno y otro tiene lugar a través de un movimiento interno, de baja frecuencia, de rotación alrededor del eje C—O. Esta característica parece actuar como una fuente de frustración que aumenta la capacidad de vitrificación del etanol con respecto al metanol, por lo que resulta importante estudiar con atención la dinámica de este modo intramolecular. En la tabla 5.1 se muestra la variación con la temperatura del porcentaje de moléculas que se encuentran en la forma *trans*. Este dato se ha calculado integrando la distribución de moléculas con ángulos dihedros (C—C—O—H) entre 120 y 140°. A temperaturas altas, esa distribución es muy parecida a la que correspondería el gas ideal [155, 156], aunque el número de moléculas *gauche* es algo mayor en el líquido. Sin embargo, al disminuir la temperatura, la diferencia entre el porcentaje de uno y otro conformero en el líquido y el calculado para el gas ideal se acrecienta enormemente. Nuestros resultados indican, además, que, por debajo de 100 K, el porcentaje de moléculas *gauche* en el vidrio se mantiene prácticamente constante en torno a un 33%; mientras que para el gas ideal, una distribución de Boltzmann con el potencial

<sup>§</sup>Esto es,  $r(\text{O} \cdots \text{H}) \leq 2.6 \text{ Å}$ ,  $r(\text{O} \cdots \text{O}) \leq 3.5 \text{ Å}$  y  $\widehat{\text{HO} \cdots \text{O}} \leq 30^\circ$ .



**Figura 5.6:** Función de autocorrelación de la rotación interna correspondiente al conformero *trans* a diversas temperaturas: 298, 216, 160, 124, 104 y 61 K.

rotacional empleado daría un 10% de conformeros *gauche* a 85 K y sólo un 0.5% a 40 K. Este comportamiento puede entenderse como el resultado de factores estéricos que, al aumentar la densidad, favorecen la forma *gauche*, más compacta. El análisis de los datos experimentales indica que el porcentaje de este conformero en el líquido es incluso mayor (cerca del 75%), aunque el cálculo de esta cantidad a partir de las medidas de difracción es bastante difícil y está sujeto a grandes errores [114, 116].

La dinámica de esta rotación interna se ha analizado siguiendo el comportamiento de la siguiente función de autocorrelación:

$$C^A(t) = \frac{\langle c_i^A(t) c_i^A(0) \rangle}{\langle [c_i^A(0)]^2 \rangle}, \quad (5.2)$$

donde  $c_i^A(t)$  es igual a 1 si la molécula permanece en el estado A [ $A = t, g_+(0-120^\circ)$  o  $g_-(240-360^\circ)$ ] a lo largo de todo el intervalo temporal entre 0 y  $t$ , y es igual a 0 en caso contrario. En la figura 5.6 se muestra la variación de esta función de correlación con la temperatura. Cuando se calcula  $C^A(t)$  utilizando las posiciones promediadas sobre un intervalo de tiempo de 1.2 ps, con el objetivo de evitar tener en cuenta aquellos saltos que son seguidos inmediatamente por un retorno a la conformación original, las funciones resultantes son muy parecidas a las mostradas en la figura, aunque decaen más lentamente.

A medida que disminuye la temperatura, la reducción de la energía cinética disponible y el aumento de la densidad obstaculizan este movimiento interno de forma que, como cabía esperar, la caída de  $C^A(t)$  se ralentiza. Aun así, la interconversión entre uno y otro conformero persiste por debajo de  $T_g$ , como la clara caída de la función correspondiente a 61 K atestigua. Las curvas de  $C^A(t)$  no pueden ajustarse en todo el intervalo de



**Tabla 5.2:** Parámetros obtenidos ajustando las funciones de correlación de la rotación interna,  $C^A(t)$  ( $A=t, g_+, g_-$ ) a la función de KWW [ec. (3.3)].

$T$ (K)	$A^{trans}$	$\beta^{trans}$	$\tau_r^{trans}/ps$	$A^{g+}$	$\beta^{g+}$	$\tau_r^{g+}/ps$	$A^{g-}$	$\beta^{g-}$	$\tau_r^{g-}/ps$
298.6	0.98	0.88	0.95	0.98	0.88	0.86	0.99	0.85	0.84
216.5	1.00	0.82	2.7	1.00	0.76	2.1	1.00	0.74	2.1
160.0	1.00	0.65	12	1.00	0.53	7.7	1.00	0.58	7.7
123.6	1.00	0.48	35	0.98	0.50	23	1.00	0.45	23
104.4	1.00	0.49	96	0.95	0.50	62	1.00	0.32	61
61.4	1.00	0.37	$\approx 3000$	1.00	0.30	$\approx 1100$	1.00	0.30	$\approx 2400$

tiempo presentado en la figura 5.6 mediante una sola función exponencial, especialmente a las temperaturas menores, de modo que para estudiar su comportamiento se empleó la ley de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [ec. (3.3)] para caracterizarlas. Los ajustes (mostrados como líneas punteadas en la figura 5.6) reproducen bastante bien las curvas calculadas para tiempos largos, aunque por debajo de 160 K aparecen claras discrepancias a tiempos cortos. Este fallo también se observa cuando se aplica esta ecuación para ajustar las funciones de relajación dieléctrica en distintos líquidos superenfriados [68], como ya se comentó en el capítulo 3. El hecho de que una sola exponencial no sea capaz de reproducir el comportamiento de  $C^A(t)$  puede considerarse como una indicación de la influencia del entorno local en la dinámica de este movimiento interno, esto es, del acoplamiento entre los modos intramoleculares e intermoleculares, pues si la rotación fuera puramente interna esperaríamos una relajación exponencial. Los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas a la función KWW se dan en la tabla 5.2. Esos resultados corresponden al ajuste de las curvas calculadas a partir de las posiciones instantáneas de los átomos. Cuando se emplean las posiciones promediadas en el intervalo de 1.2 ps, la variación de los parámetros con la temperatura es muy similar, pero los tiempos de relajación obtenidos son típicamente de 3 a 5 veces mayores [186]. La mayor estabilidad del conformero *trans* se traduce en un tiempo de relajación mayor que el del *gauche*. En este último,  $g_+$  y  $g_-$  corresponden a sus dos imágenes especulares, por lo que su comportamiento debe ser exactamente igual. De este modo, las diferencias entre los tiempos de relajación obtenidos para cada imagen permiten estimar el error estadístico cometido en el cálculo de  $C^A(t)$ . Éste comienza a ser importante por debajo de 100 K, cuando los tiempos de relajación se hacen del mismo orden que la longitud de la simulación, con lo que la función no puede obtenerse en un intervalo de tiempo lo suficientemente largo como para caracterizar claramente su caída. Los resultados de la tabla 5.2 también muestran claramente como la relajación aumenta su carácter no exponencial a medida que disminuye la temperatura, como evidencia la disminución del parámetro  $\beta$ .

### 5.3.3 Enlaces de hidrógeno

El número de enlaces de hidrógeno (EH) por molécula se ha calculado empleando la definición geométrica para determinar la existencia de un EH (véase el apartado 4.4.2 en el capítulo anterior). Este criterio es también el mismo que Sindzingre y Klein han utilizado para analizar la red de EH en el metanol [182] y, en el caso de los alcoholes menores, es prácticamente equivalente a la definición energética [158]. La variación con la temperatura del número medio de EH por molécula, así como la fracción de moléculas que se encuentran libres o formando 1, 2 ó 3 EH se dan en la tabla 5.3.

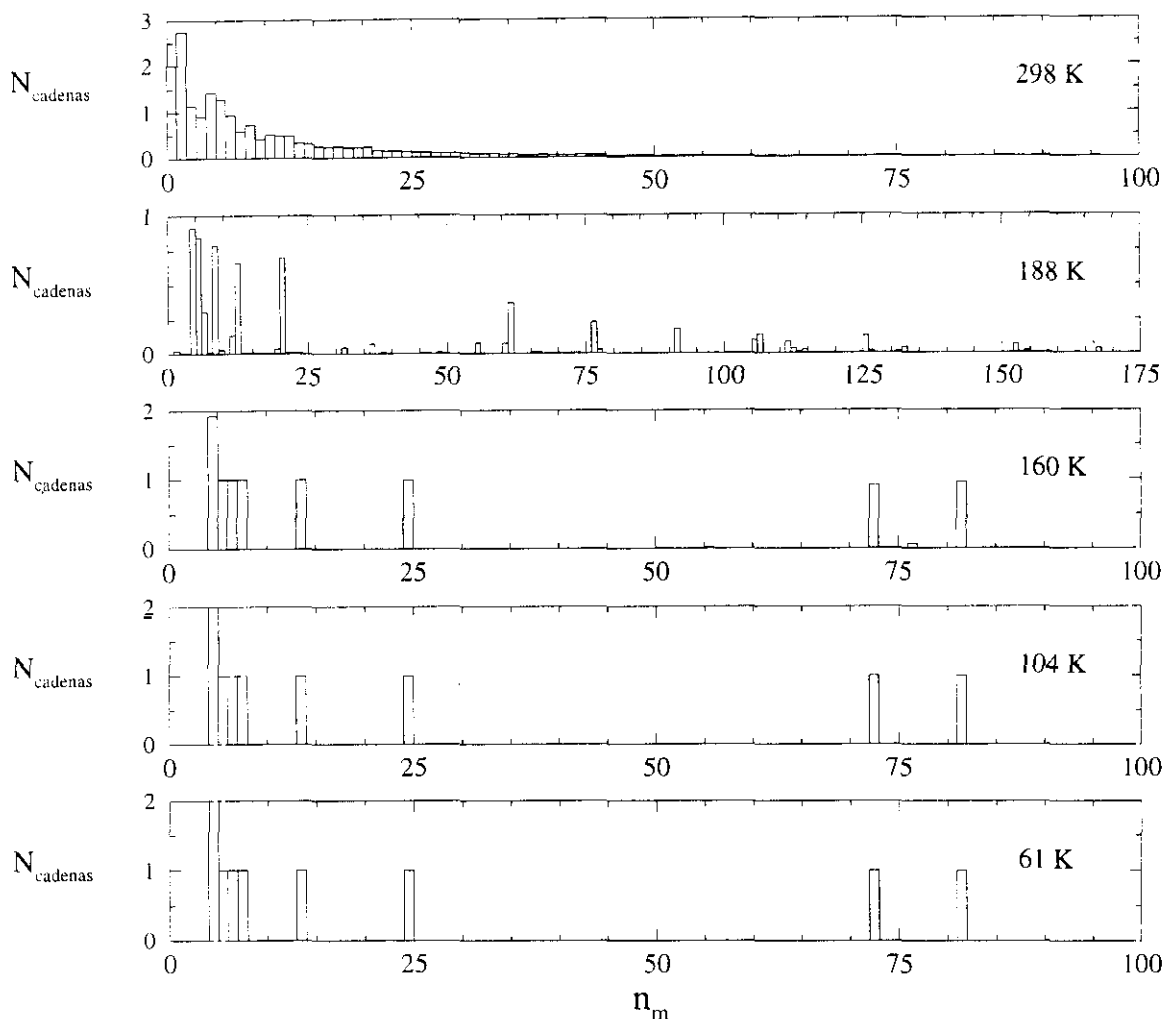
**Tabla 5.3:** Número de enlaces de hidrógeno por molécula y porcentaje de moléculas que se encuentran formando 0, 1, 2 ó 3 enlaces de hidrógeno.

$T$ (K)	$n_{\text{EH}}$	$f_0$	$f_1$	$f_2$	$f_3$
298.6	1.88	1.3	14.6	78.5	5.6
256.3	1.96	0.3	8.4	86.4	4.8
216.5	1.99	0.1	4.7	91.7	3.6
188.0	2.00	<0.1	3.1	94.1	2.8
160.0	2.00	<0.1	1.6	96.9	1.5
142.6	2.00	<0.1	2.8	94.4	2.8
123.6	2.00	<0.1	3.2	93.5	3.2
104.4	2.00	0.0	2.3	95.4	2.3
85.4	2.00	0.0	2.9	94.3	2.9
61.1	2.00	0.0	2.8	94.4	2.8
41.5	2.00	0.0	2.8	94.4	2.8
5.9	2.00	0.0	2.8	94.4	2.8

El número de enlaces de hidrógeno aumenta al disminuir la temperatura, como resulta esperable, habiendo 1.88 EH por molécula a 298 K. Este valor concuerda con el calculado a partir de medidas de rayos X, que dan 1.8 vecinos hidroxilo por molécula a una distancia intermolecular  $\text{OH} \cdots \text{OH}$  bien definida de 2.8 Å [110]. Como ya se apuntó en el capítulo 3, los resultados experimentales han sido interpretados, principalmente, en términos de la existencia en el líquido de cadenas plegadas formadas por moléculas unidas entre sí mediante EH [110, 111]; pero también se ha propuesto la existencia de agregados moleculares cerrados (“clusters”), formados por un número pequeño de moléculas, donde predominarían los hexámeros [113]. El análisis de nuestros datos apoya la primera hipótesis, indicando que, a temperatura ambiente, las moléculas se ordenan preferentemente formando cadenas lineales más o menos largas, coincidiendo con los

resultados de simulaciones previas [155, 156]. Aunque existen grupos de moléculas que se enlazan mediante EH para formar “clusters”, su número representa una fracción muy pequeña del total de moléculas empleado en la simulación y los hexámeros no son especialmente abundantes. Al disminuir la temperatura, aumenta la longitud de las cadenas, pero éstas no son completamente lineales, sino que encontramos que la mayor parte presentan ramificaciones o se encuentran parcialmente cerradas sobre sí mismas, formando bucles, a través de moléculas de “enganche” que tienen 3 EH. Al mismo tiempo, el número relativo de agregados cerrados aumenta y, por debajo de 160 K, entre un 14 y un 18% del total de moléculas se halla formando parte de este tipo de configuraciones. Los agregados que se encuentran son generalmente pequeños, conteniendo típicamente entre 4 y 7 moléculas, aunque también existen algunos mayores. En cualquier caso, no parece existir ninguna predominancia de la forma hexámera.

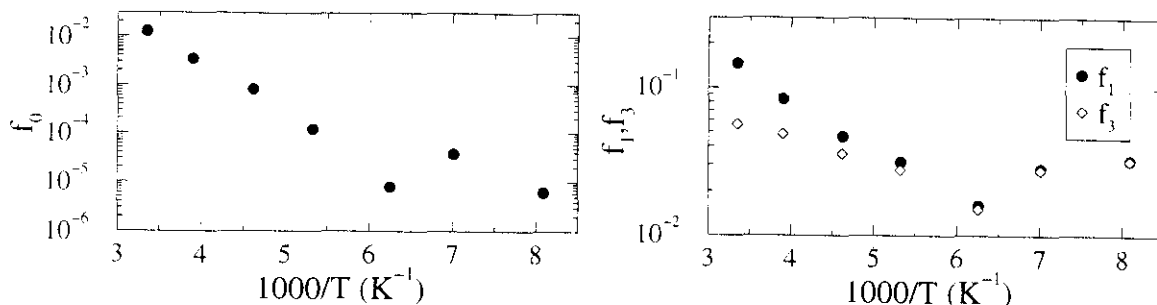
Los datos dados en la tabla 5.3 confirman estas observaciones. A 298 y 256 K, los valores relativamente altos de  $f_1$  y  $f_3$  (que son el porcentaje de moléculas con 1 y 3 EH, respectivamente), indican que las cadenas que se forman son cortas y presentan algunas bifurcaciones. A medida que enfriamos el sistema, las cadenas se hacen más largas y también aumenta el número de agregados cerrados, con lo que el porcentaje de moléculas situadas en el extremo de las cadenas,  $f_1$ , disminuye fuertemente. Al mismo tiempo, el porcentaje de moléculas “libres” también cae rápidamente, de modo que por debajo de 100 K todas se encuentran ya enlazadas con alguna otra molécula y  $f_0 = 0$ . Finalmente, por debajo de 61 K la fracción de moléculas con 1, 2 ó 3 EH no experimenta ningún cambio, indicando que la formación y ruptura de EH ha cesado o tiene lugar en escalas temporales mucho mayores que las accesibles en nuestras simulaciones. Esto puede verse gráficamente en la figura 5.7, en la que se muestra un histograma donde se representa la variación con la temperatura del número de cadenas que contienen un determinado número de moléculas,  $n_m$ . A 298 K, predominan las cadenas cortas y el número de cadenas disminuye de un modo más o menos exponencial a medida que aumenta su longitud, lo que es característico de moléculas enlazadas aleatoriamente [156]. Al disminuir la temperatura, la distribución pierde su carácter exponencial y, por debajo de 200 K, ya encontramos una distribución aleatoria cuya forma exacta depende, posiblemente, del tamaño y la historia del sistema, y en la que hay ya un número significativo de cadenas largas. El congelamiento de la red de enlaces de hidrógeno se consuma alrededor de 160 K, aunque un seguimiento más profundo del comportamiento de las cadenas individuales muestra que hasta unos 100 K persiste cierta movilidad molecular. Esto se manifiesta, especialmente, en los extremos o los puntos de ramificación de las cadenas, donde algunas moléculas pueden ejecutar movimientos de gran amplitud que llevan a una reestructuración local de éstas. En cualquier caso, por debajo de 160 K este tipo de movimientos ocurre muy raramente, de modo que apenas tiene influencia en los



**Figura 5.7:** Histograma mostrando la variación del número de cadenas en función del número de moléculas,  $n_m$ , que contienen, para cinco temperaturas diferentes.

procesos de relajación observados y, para poder apreciar y analizar en detalle los efectos dinámicos originados por este tipo de saltos, sería necesario realizar simulaciones que cubrieran tiempos varios órdenes de magnitud mayores que los aquí explorados .

En la figura 5.8 se muestra la fracción de moléculas que presentan 0, 1 y 3 enlaces de hidrógeno. Ajustando la variación de  $f_0$  en la zona líquida ( $1000/T < 6.25$ ) a una función exponencial, puede obtenerse la energía de activación para la formación o ruptura de un EH. Se obtiene así,  $E_a = 21.0$  kJ/mol, mientras que en el caso del metanol,  $E_a = 16.7$  kJ/mol [182]. Esta diferencia puede atribuirse al diferente balance que hay en estos dos alcoholes entre las fuerzas de Van der Waals y las electrostáticas, debido a la presencia de un grupo metilo adicional, siendo las últimas las responsables de la formación de EH en este modelo, como se mostró en el capítulo anterior. Existen datos de RMN en el



**Figura 5.8:** Fracción de moléculas con 0, 1 ó 3 enlaces de hidrógeno.

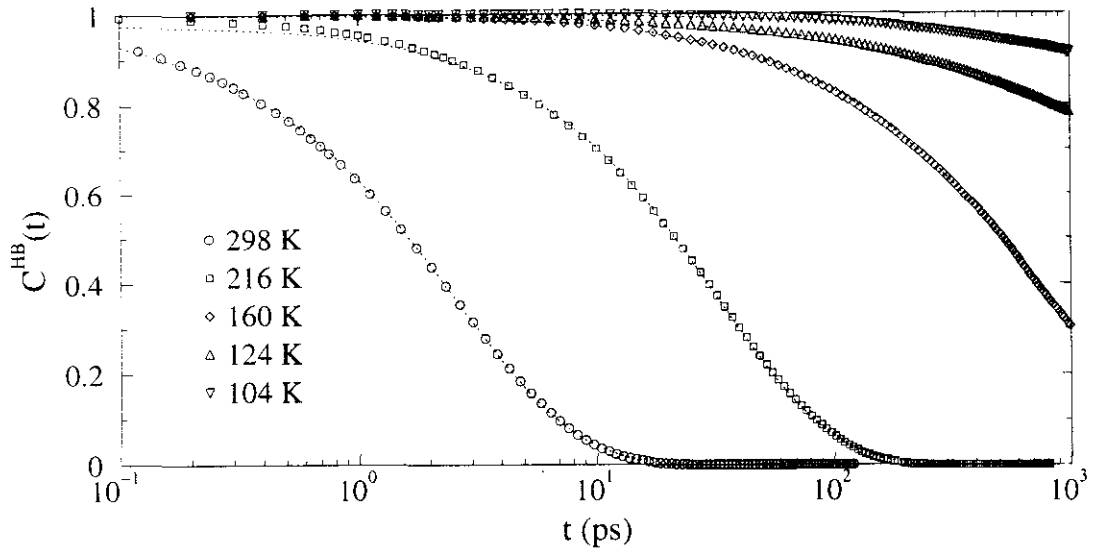
etanol supercrítico que dan una entalpía de formación para el enlace de hidrógeno de 16.8 kJ/mol [174], y, según Asahi y Nakamura, ese valor subestimaría la entalpía de formación real debido al hecho de haber sido obtenido analizando esos datos mediante un modelo sencillo de dos estados en lugar de uno que emplee una distribución de agregados [187]. Por lo tanto, nuestra estimación de 21 kJ/mol concuerda bastante bien con los datos experimentales.

La vida media de los enlaces de hidrógeno se estudió por medio de la siguiente función [188]:

$$C^{\text{HB}}(t) = \frac{\langle \eta_{ij}(t) \eta_{ij}(0) \rangle}{\langle [\eta_{ij}(0)]^2 \rangle}, \quad (5.3)$$

donde  $\eta_{ij}(t)$  es igual a 1 si las moléculas  $i$  y  $j$  se han mantenido ininterrumpidamente unidas por un EH entre el tiempo 0 y el tiempo  $t$ , y es igual a cero en caso contrario. Esta función de autocorrelación es similar a la que se empleó para calcular los tiempos de relajación de los confórmeros *gauche* y *trans* y, como entonces, hemos usado tanto las posiciones instantáneas como las promediadas en un intervalo de 1.2 ps para evaluarla. El uso de las posiciones promediadas permite evitar contar como rupturas del enlace aquellos movimientos de gran amplitud que violan momentáneamente las reglas geométricas usadas para definir éste, pero no implican una ruptura real, pues el EH se reforma casi inmediatamente.

La figura 5.9 muestra los resultados obtenidos a varias temperaturas cuando se usan las posiciones instantáneas. Las curvas producidas al usar las posiciones promediadas presentan la misma forma, pero, como resulta lógico, decaen mucho más lentamente. Al igual que para la rotación interna, una sola exponencial no es suficiente para reproducir la forma de estas curvas y se usó la ley de KWW para caracterizarlas. Los ajustes se muestran con las líneas punteadas en la figura 5.9 y permiten estimar la vida media de un EH en función de la temperatura. Los parámetros obtenidos, dados en la tabla 5.4, muestran el rápido aumento de la vida media de un EH a medida que disminuye la temperatura. De hecho, a 61 K encontramos que ninguno de los EH existentes en la



**Figura 5.9:** Función de autocorrelación de los enlaces de hidrógeno a 298, 216, 160, 124 y 104 K (ver leyenda).

**Tabla 5.4:** Parámetros obtenidos ajustando las funciones de correlación del enlace de hidrógeno,  $C^{\text{HB}}(t)$  a la función de KWW [ec. (3.3)].

$T$ (K)	(Posiciones instantáneas)			(Posiciones promediadas)		
	$A$	$\beta$	$\tau_r^{\text{HB}}$ (ps)	$A$	$\beta$	$\tau_r^{\text{HB}}$ (ps)
298.6	0.99	0.85	$2.6 \times 10^0$	0.98	0.93	$3.0 \times 10^1$
216.5	0.98	0.92	$3.3 \times 10^1$	0.98	0.96	$4.8 \times 10^2$
160.0	1.00	0.81	$8.0 \times 10^2$	0.99	0.88	$\approx 2 \times 10^4$
123.6	1.00	0.60	$\approx 1 \times 10^4$	1.00	0.54	$\approx 3 \times 10^5$
104.4	1.00	0.67	$\approx 3 \times 10^4$	1.00	0.55	$\approx 1 \times 10^6$

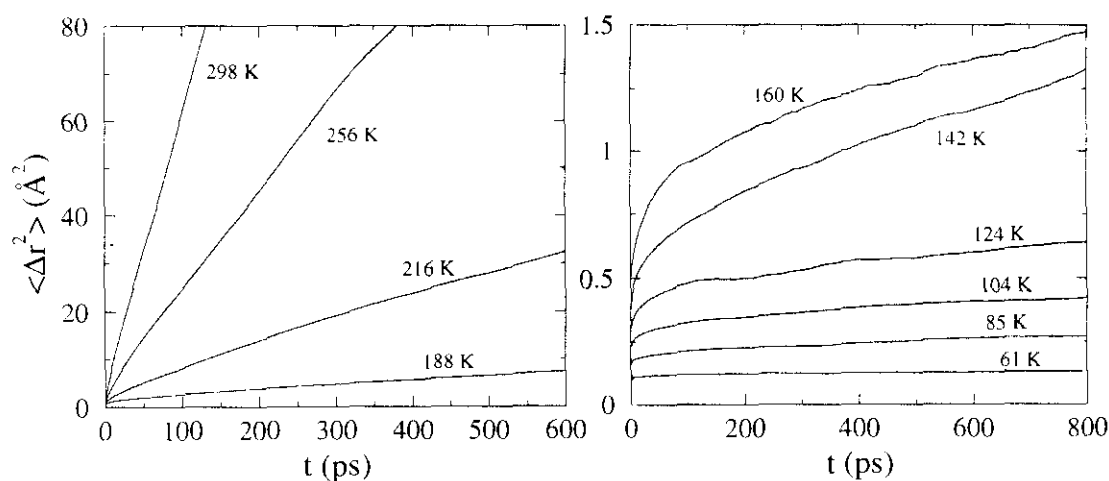
configuración inicial se rompe en el tiempo que dura la simulación. Resulta interesante señalar que, en este caso, los ajustes reproducen bien las curvas calculadas incluso a tiempos cortos, donde la ley KWW falla al intentar describir  $C^{\text{trans/gauche}}(t)$ . Esto puede deberse a que la relajación molecular a tiempos cortos es principalmente de origen vibracional, de modo que no puede ser descrita por dicha función. Sin embargo, como las vibraciones intermoleculares no tienen la suficiente amplitud como para romper los EH, su existencia no afecta a  $C^{\text{HB}}(t)$ , que entonces puede ser correctamente reproducida por la ec. (3.3). En cambio, como dichas vibraciones sí que se acoplan efectivamente con el modo torsional interno, la caída inicial de  $C^{\text{trans/gauche}}(t)$  vendrá determinada principalmente por ellas y no podrá ser representada por la ley de KWW.

### 5.3.4 Dinámica individual

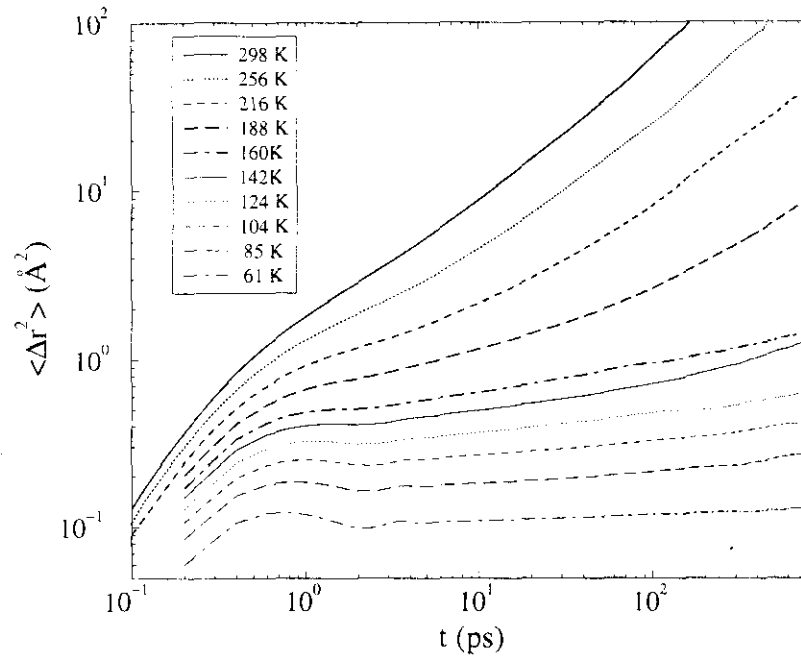
#### Coefficiente de autodifusión

La variación con la temperatura del desplazamiento cuadrático medio (d.c.m.) de los centros de masas se muestra en las figuras 5.10 y 5.11. A temperaturas altas se observa el comportamiento difusivo característico de cualquier líquido simple, pero a medida que disminuye la temperatura, la movilidad de las moléculas decrece drásticamente, conllevando una paralización de la difusión global entre 140 y 100 K, coincidiendo con la temperatura a la que se congela la red de enlaces de hidrógeno.

A tiempos muy cortos ( $t < 0.3$  ps), el d.c.m. muestra una dependencia cuadrática con el tiempo y una variación suave con la temperatura. La variación con  $t^2$  indica que la molécula se mueve libremente antes de chocar con alguna de las moléculas próximas, de modo que el régimen inicial corresponde a los movimientos rápidos que una molécula ejecuta dentro de la "jaula" formada por sus vecinas y está dominado por la dinámica vibracional colectiva. A tiempos mayores se produce una transición al régimen difusivo característico del líquido ( $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$ ), que sí depende fuertemente de la temperatura. Y entre ambos se observa la aparición de un régimen subdifusivo intermedio, cuya extensión en el tiempo se alarga a medida que disminuye la temperatura. Esta zona intermedia nos indica que las moléculas se encuentran vibrando dentro de una configuración local de vecinos que es estable durante tiempos de varios cientos de ps. El proceso de fuga de esa caja implica un movimiento molecular concertado que hace dichas configuraciones dinámicamente inestables y permite a la molécula escapar, produciéndose así la difusión de masa de largo alcance.



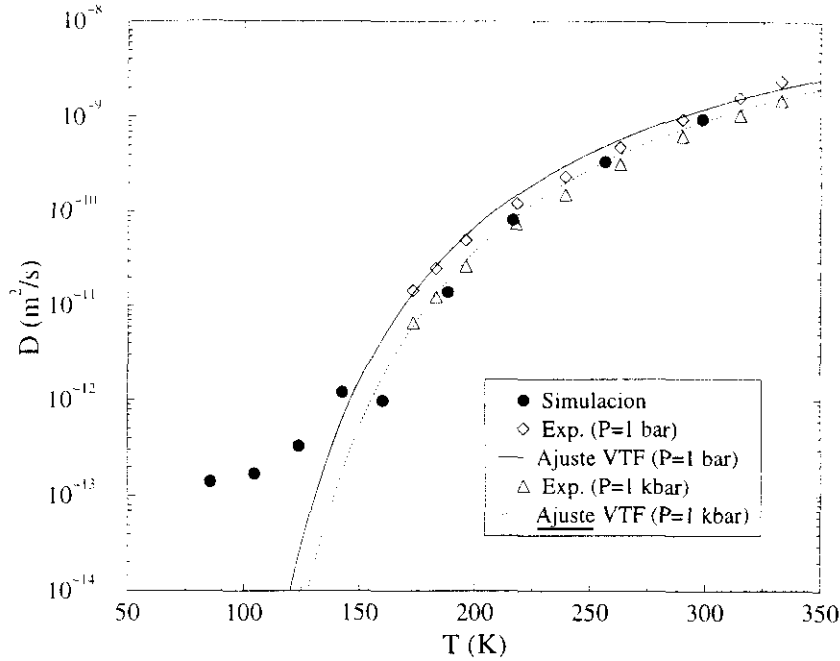
**Figura 5.10:** Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas a distintas temperaturas: 298, 256, 216 y 188 K (izquierda); 160, 142, 124, 104, 85 y 61 K (derecha).



**Figura 5.11:** Representación del desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas a distintas temperaturas en una escala logarítmica.

A partir de la pendiente a tiempos largos de las curvas mostradas en la figura 5.10 se obtuvo el coeficiente de autodifusión a cada temperatura, por medio de la ec. (2.77). Los valores obtenidos se dan en la tabla 5.1 y se comparan con los coeficientes experimentales de Karger y col. [178] en la figura 5.12. En ella se presentan los datos experimentales a presión ambiente y a  $P = 1$  kbar, que muestran claramente que la dependencia de  $D$  con la presión es mucho menor que su dependencia con la temperatura. Los coeficientes de autodifusión obtenidos en nuestras simulaciones concuerdan bastante bien con el experimento y, hasta unos 160 K, siguen la ley de Vögel-Tamman-Fulcher (VTF) [ec. (3.1)] usada por Karger y col. para ajustar sus datos de RMN. Por debajo de esa temperatura, se observa que los coeficientes obtenidos se desvían de la función VTF, lo que constituye otra indicación de que estamos pasando de un régimen ergódico a uno no ergódico. En éste, los procesos difusivos son demasiado lentos como para poder ser seguidos en detalle con nuestras simulaciones. Aunque la figura 5.10 muestra que, a 160 ó 140 K, el d.c.m. no alcanza un valor constante, en la figura 5.11 puede apreciarse muy claramente que tampoco se ha llegado al régimen difusivo, de modo que resulta imposible calcular  $D$  por debajo de 180 K, a menos que se realicen simulaciones mucho más largas, y los datos presentados en la figura 5.12 deben interpretarse únicamente como estimaciones de la movilidad molecular en el régimen subdifusivo. En cualquier caso, el hecho de que el punto en el que se produce esa desviación de la ley de VTF coincida con la temperatura a la que se observa el cambio de pendiente en la curva de la energía o el volumen frente

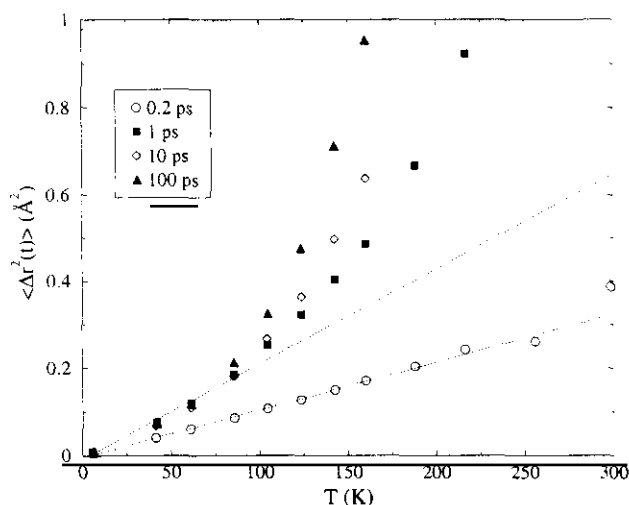




**Figura 5.12:** Variación con la temperatura del coeficiente de autodifusión. Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones se muestran como círculos negros, mientras que los resultados experimentales de Karger y col. [178] se muestran con los símbolos abiertos: diamantes ( $P = 1$  bar) y triángulos ( $P = 1$  kbar). Las líneas continua y punteada corresponden a los ajustes a una ley de VTF de los datos experimentales.

a  $T$ , indica que las propiedades termodinámicas y dinámicas se muestrean en la misma escala de tiempos en la simulación, como sugirieron Sindzingre y Klein [182].

En la figura 5.13 se representa el d.c.m en función de la temperatura para varios tiempos de observación. Para el menor de ellos,  $t = 0.2$  ps,  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  tiene un comportamiento lineal prácticamente en todo el rango de temperaturas explorado, hasta  $T = 300$  K, mientras que para tiempos de observación mayores, el d.c.m. se comporta armónicamente sólo hasta una cierta temperatura, alejándose de la linealidad más allá de ella. Esta desviación ocurre cerca de 100 K, esto es, a una temperatura muy próxima a la  $T_g$  calorimétrica. Esta misma conducta se ha encontrado en otros estudios de simulación por ordenador [189] y sugiere que existe una íntima relación entre la dinámica de tiempos cortos y los fenómenos observados en escalas temporales mucho mayores [62]. De hecho, puede imaginarse que estas anarmonicidades son el primer signo o el precursor de la transición vidrio  $\rightarrow$  líquido [62, 189]. Ésta ocurriría cuando la anarmonicidad es lo suficientemente grande como para vencer las fuerzas recuperadoras que mantienen una disposición de partículas mecánicamente estable que corresponde a un mínimo particular del espacio de configuración, de modo que en ese punto el sistema comienza a explorar otros mínimos de dicho espacio configuracional [85].



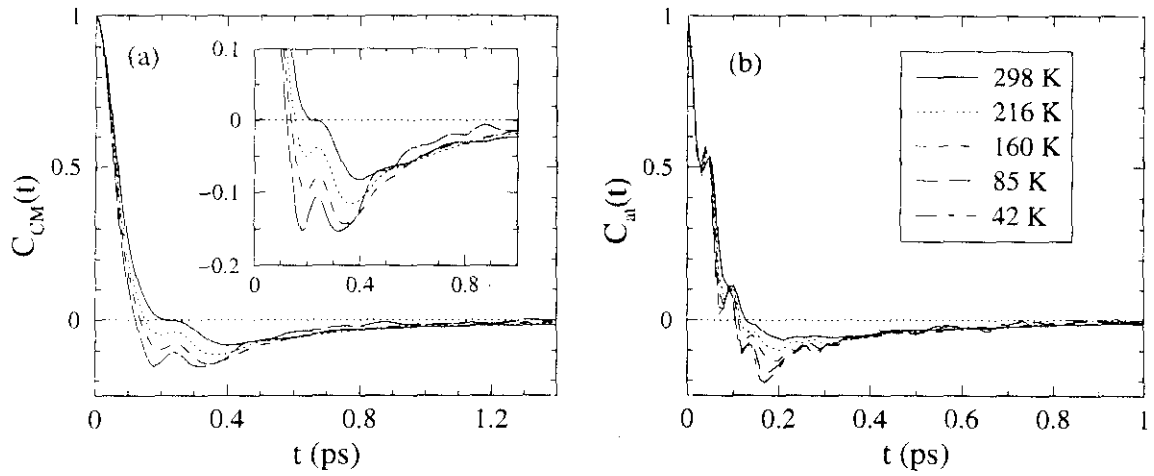
**Figura 5.13:** Desplazamientos cuadráticos medios de los centros de masas en función de la temperatura, para diversos tiempos de observación.

### Función de autocorrelación de velocidades y densidad de estados vibracionales

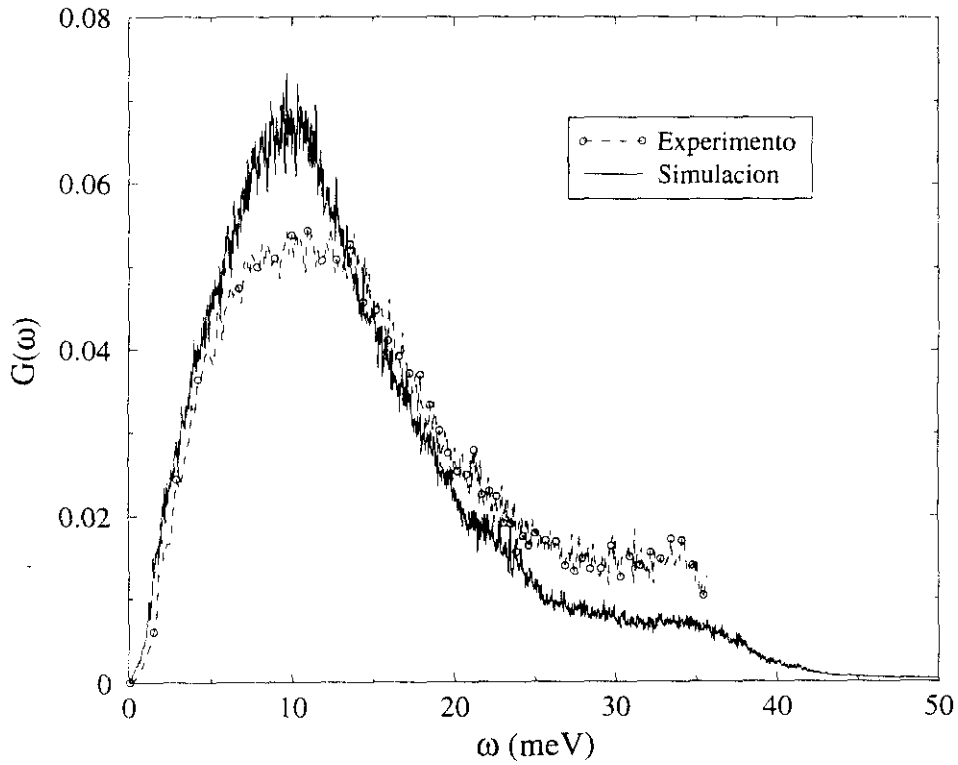
La función de autocorrelación de velocidades [ec. (2.78)] de los centros de masas y atómicas se muestra en la figura 5.14 para varias temperaturas. En todos los casos existe una región donde  $C(t)$  toma valores negativos, lo que nos indica que las velocidades cambian de signo. Este comportamiento, que es característico de la dinámica del líquido y se conoce con el nombre de “efecto de jaula” (“cage effect”), nos indica que las moléculas se mueven dentro de una configuración cuasi-estable de partículas vecinas donde ejecutan movimientos oscilatorios y libraciones. Al descender la temperatura, ese mínimo se hace más pronunciado, señalando el aumento de rigidez en la respuesta del líquido a medida que se congelan progresivamente los grados de libertad que implican difusión de masa y rotacional.

En la figura 5.15 se enseña la transformada de Fourier de la función de correlación de velocidades atómicas, esto es, la densidad de estados vibracionales [ec. (2.79)] y se compara con el resultado experimental para el vidrio<sup>¶</sup>. Aunque existen algunas discrepancias entre simulación y experimento en lo que se refiere a la intensidad del máximo y la caída del espectro para  $\omega > 20$  meV, el acuerdo global entre ambos es bastante bueno, especialmente teniendo en cuenta la naturaleza semirígida del modelo empleado. Así, la curva calculada reproduce correctamente la contribución de los modos de menor frecuencia ( $\omega < 5$  meV), la posición del máximo y la anchura de la banda observada experimentalmente.

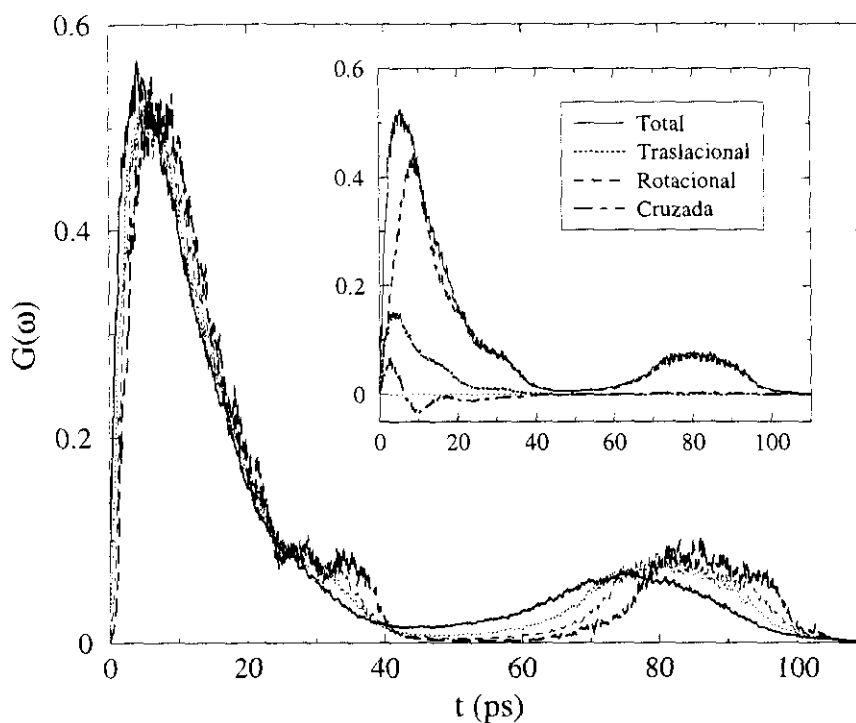
<sup>¶</sup>Para comparar ambas curvas en la misma escala, se han normalizado de modo que sus áreas en el rango de energías mostrado sean iguales.



**Figura 5.14:** Función de autocorrelación de velocidades de los centros de masas (a) y atómicas (b) a distintas temperaturas. El recuadro interior de la figura (a) muestra en detalle la región correspondiente al mínimo de  $C_{CM}(t)$ .



**Figura 5.15:** Comparación de las densidades de estados vibracionales del vidrio simulada (línea continua) y experimental (línea a trazos con los círculos).



**Figura 5.16:** Densidad de estados vibracionales a varias temperaturas: 298 K (línea gruesa continua), 216 K (línea punteada), 160 K (línea a trazos) y 85 K (línea gruesa a trazos largos). El recuadro interno muestra las diversas contribuciones al espectro de velocidades atómicas a 216 K (línea fina continua): traslacional (línea punteada), rotacional (línea a trazos) y cruzada (línea de puntos y rayas).

La variación de la densidad espectral con la temperatura se muestra en la figura 5.16. La integral de  $G(\omega)$  es proporcional a  $T$  [9], de modo que para comparar las curvas correspondientes a distintas temperaturas, éstas se han normalizado a una temperatura de referencia de 100 K.

Se observa que a medida que se enfría el sistema, éste se hace más rígido, desplazándose la densidad de estados vibracionales hacia frecuencias mayores. Este cambio es especialmente notable en la zona de frecuencias altas, donde por debajo de 160 K se ve que comienza a producirse una clara separación entre la banda que se extiende hasta unos 40 meV y la que aparece a partir de 60 meV, lo que no sucede a temperaturas superiores. Esta última banda tiene su origen en los rápidos movimientos oscilatorios del átomo de hidrógeno cuando éste se encuentra formando parte de un enlace de hidrógeno, como han mostrado Saiz y col. [156]. Este movimiento también puede apreciarse en las oscilaciones que aparecen a tiempos muy cortos en la función de correlación de velocidades atómicas, con un periodo de unos 0.05 ps [véase la figura 5.14(b)]. Cuando el átomo de hidrógeno no forma parte de un EH, su frecuencia libracional es considerablemente menor, apareciendo el máximo de su distribución de frecuencias cerca de 50 meV [156].

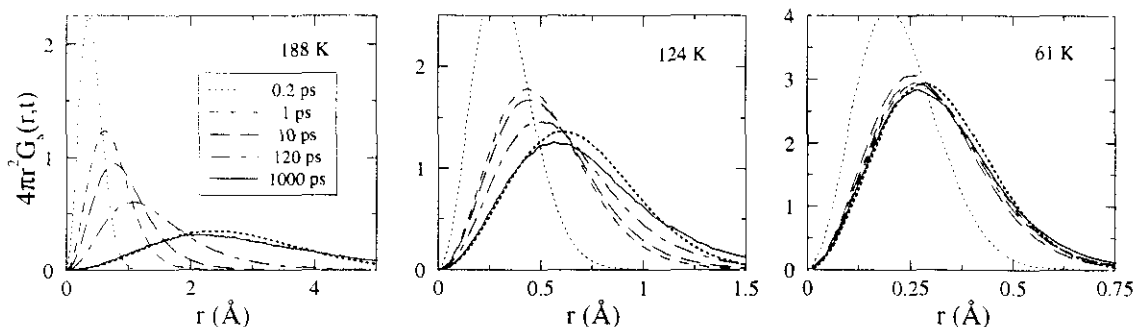
Por lo tanto, a medida que desciende la temperatura y disminuye el número de moléculas no enlazadas, toda la intensidad de esta zona intermedia se desplaza hacia frecuencias mayores, como resulta patente en las curvas presentadas en la figura 5.16. Por lo que respecta a la primera banda, el primer máximo que se ve resulta ser independiente del EH y puede atribuirse a las vibraciones de una molécula dentro de la caja formada por sus vecinas, mientras que el hombro que aparece a unos 30 meV tiene contribuciones del oxígeno y de su carbono adyacente y sí depende del estado de enlace de la molécula, como han comprobado Saiz y col., los cuales lo relacionan con una vibración de tensión entre moléculas enlazadas por un EH [156].

En el recuadro de la figura se muestran las distintas contribuciones a la densidad de estados vibracionales: traslacional (obtenida a partir del espectro de la función de autocorrelación de velocidades de los centros de masas), rotacional ( $v_i^{\text{rot}} = v_i - V^{\text{CM}}$ ) y la de acoplamiento (obtenida como la transformada de Fourier de la función de autocorrelación cruzada). La variación de estas contribuciones con la temperatura es muy semejante a la que muestra la densidad de estados total, produciéndose en todas ellas un corrimiento hacia frecuencias mayores con el enfriamiento progresivo del sistema.

### Función de autocorrelación de partícula única de van Hove

En la figura 5.17 se muestra la función de autocorrelación dependiente del tiempo de la densidad de partículas, definida en la ec. (2.80), para tres temperaturas distintas. Como en un sistema isotrópico sólo el módulo de  $\mathbf{r}$  es relevante, en dicha figura se presenta la función obtenida tras realizar la integración angular,  $4\pi r^2 G_s(r, t)$ , que da la probabilidad de que una partícula se haya movido una distancia  $r$  en un intervalo de tiempo  $t$ . A 188 K, las curvas correspondientes a distintos tiempos muestra un solo pico, cuyo máximo se mueve a distancias mayores a medida que aumenta  $t$ , indicando la existencia de difusión. Ese desplazamiento de los picos ha desaparecido casi completamente a 124 K, esto es, a la misma temperatura a la que el d.c.m. de los centros de masas ya no presenta ningún signo de difusión (ver figura 5.10). Aun así, el hecho de que todavía pueda apreciarse un ligero corrimiento en la posición del máximo de la función sugiere que, en una escala de tiempos mucho mayor, una molécula podría moverse una distancia del orden de la separación entre primeros vecinos, es decir, aproximadamente unos 4 Å (figura 5.4). En cambio, a 61 K no se vislumbra ya ninguna traza de relajación estructural, apreciándose únicamente la relajación vibracional, que tiene lugar en tiempos menores de un picosegundo, de modo que la muestra puede considerarse completamente congelada.

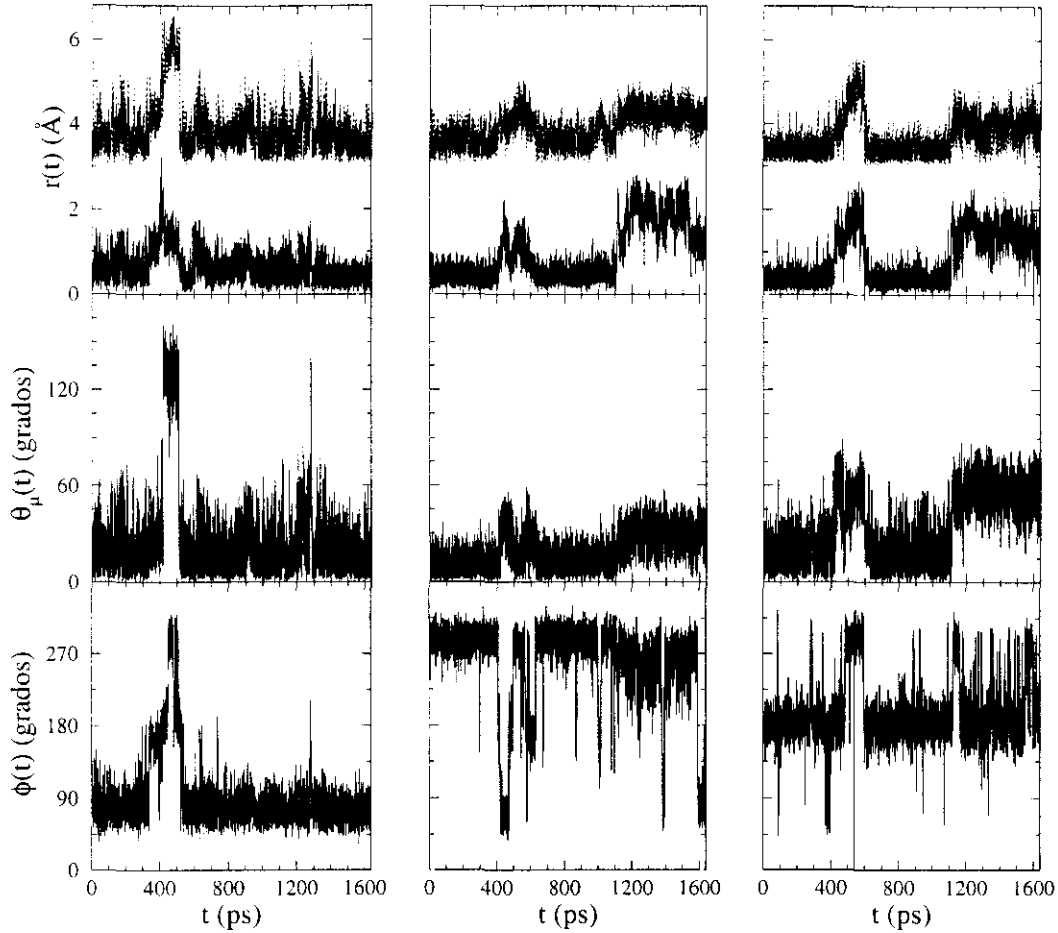
Las funciones de van Hove obtenidas utilizando las posiciones atómicas en lugar de las de los centros de masas moleculares son muy parecidas a las mostradas en la figura 5.17 y tienen el mismo comportamiento con la temperatura. En particular, no se ve



**Figura 5.17:** Función de van Hove de partícula única para los centros de masas a 188 K (izquierda), 124 K (centro) y 61 K (derecha) a varios tiempos de observación (ver leyenda). La línea gruesa punteada corresponde a la aproximación gaussiana para  $G_s(r, t = 1000 \text{ ps})$  (véase el texto).

en ellas un segundo pico, el cual ha sido observado en estudios de simulación de esferas blandas y está originado por la existencia de saltos atómicos, individuales o correlacionados, que se siguen produciendo por debajo de la temperatura a la que se para la difusión normal [190]. Estos procesos activados se han encontrado en varios estudios de líquidos atómicos simples [87, 190, 191, 192], pero no en ninguno de los líquidos moleculares explorados hasta el momento [182, 193, 194], lo que indica que la complejidad de los últimos imposibilita o hace mucho más infrecuente este proceso. En nuestro caso, un análisis detallado de las trayectorias sugiere la existencia de desplazamientos o rotaciones instantáneos de gran amplitud, los cuales podrían relacionarse con esos procesos activados. Un ejemplo de este tipo de movimientos se muestra en la figura 5.18, donde se presenta el comportamiento de 3 moléculas particulares a lo largo de la simulación de 104 K. En esa figura puede comprobarse que, ocasionalmente, se producen rápidas reorientaciones moleculares, normalmente acompañadas de pequeños saltos en la posición del centro de masas, y seguidas muy habitualmente de una vuelta a la orientación inicial. Algunos de esos saltos pueden dar lugar a la ruptura de un enlace de hidrógeno y a la formación de uno nuevo con alguna molécula cercana, especialmente cuando hay involucrada alguna molécula de las que forman un punto de ramificación o de las que se encuentran en los extremos de la cadena. También es reseñable que esos saltos están acompañados casi siempre por un cambio en el ángulo dihedro de la molécula, que parece actuar como un grado de libertad interno que permite acomodar las tensiones creadas por la reestructuración local originada por el salto. En cualquier caso, estos procesos ocurren muy raramente y se vuelven cada vez más infrecuentes a medida que disminuye la temperatura, de modo que no contribuyen significativamente a la función de van Hove.

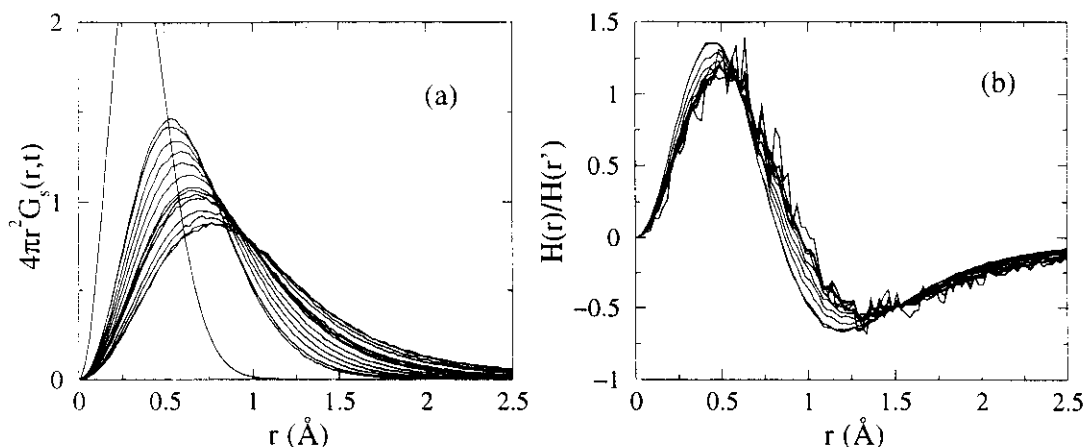
En la región correspondiente al líquido superenfriado, donde los procesos difusivos ya se han ralentizado significativamente, pero el sistema todavía es ergódico, pueden



**Figura 5.18:** Ejemplo de los movimientos individuales observados a lo largo de la simulación de 104 K para tres moléculas distintas. La figura superior muestra la distancia recorrida en el tiempo  $t$  por el centro de masas (línea continua) y por el átomo de oxígeno (línea punteada, desplazada 3 Å). La figura central muestra el ángulo de rotación del momento dipolar en el tiempo  $t$ . La figura inferior corresponde al ángulo dihedro que la molécula presenta en el tiempo  $t$ . En la conformación *trans*,  $\phi = 180^\circ$ , mientras que para la *gauche*,  $\phi = 60^\circ$  o  $\phi = 300^\circ$ .

comprobarse algunas predicciones de la teoría de acoplamiento de modos. Para ello, se muestra en la figura 5.19(a) la función  $4\pi r^2 G_s^{\text{CM}}(r, t)$  obtenida a 160 K. Al igual que en sistemas más simples [87], se observa que en el intervalo  $1 < t < 600$  ps hay una tendencia al empaquetamiento dentro del rango  $0.2 < r < 1.5$  Å, lo que señala la gran ralentización que se produce en el movimiento molecular. De acuerdo a la teoría de acoplamiento de modos, dentro de esta región (régimen  $\beta$ ) cualquier función de correlación puede factorizarse en una parte que depende sólo del tiempo y otra que depende sólo del espacio, de modo que [86]:

$$\frac{\phi(r, t) - \phi(r, t')}{\phi(r', t) - \phi(r', t')} = \frac{H(r)}{H(r')}, \quad (5.4)$$



**Figura 5.19:** (a) Función de van Hove de partícula única a 160 K para los siguientes tiempos de observación: 0.2, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 400, 600, 800 y 1000 ps. (b) Test de la validez de la factorización de esa función de correlación [ec. (5.4)] en el intervalo  $1 \leq t \leq 400$  ps.

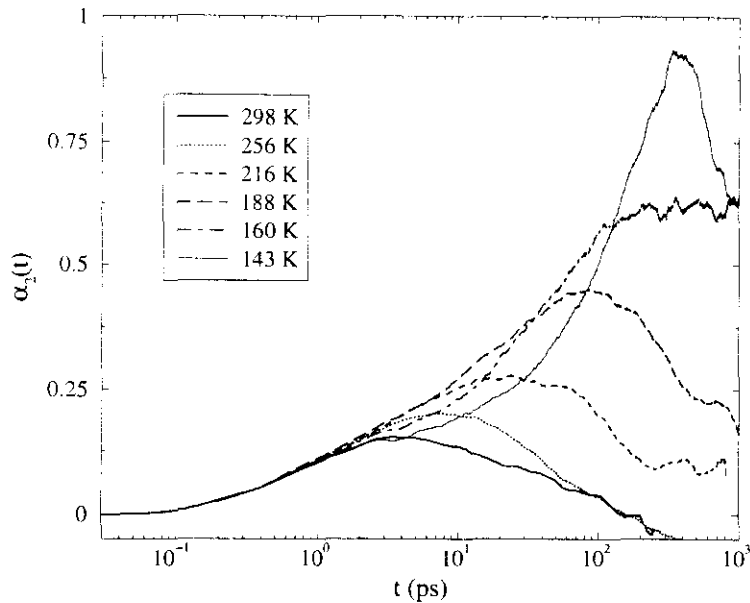
donde  $r'$  puede elegirse arbitrariamente y  $t$  y  $t'$  son dos tiempos distintos, pero pertenecientes ambos al régimen de relajación  $\beta$ . En la figura 5.19(b) se enseña el resultado obtenido para la parte izquierda de la ec. (5.4) a diversos tiempos  $t$  correspondientes al intervalo  $1 < t < 400$  ps y tomando  $r' = 0.6$  Å y  $t' = 600$  ps. Puede apreciarse que las curvas muestran una dependencia sistemática con el tiempo, por lo que esta factorización sólo puede considerarse apropiada, en el mejor de los casos, cualitativamente. Aunque es evidente que el etanol no es el mejor sistema para comprobar la validez de la teoría de acoplamiento de modos, al no ser una molécula esférica y tener fuerzas altamente direccionales, incluso en simulaciones de esferas de Lennard-Jones se observa una pequeña dependencia con el tiempo de la función  $H(r)/H(r')$  [87].

Otro aspecto puesto de manifiesto en muchas simulaciones de líquidos superenfriados, es el carácter no gaussiano de  $G_s(r, t)$  [87, 184, 193, 194]. El grado de no gaussianidad puede caracterizarse por medio de la función:

$$\alpha_2(t) = \frac{3\langle \Delta r^4(t) \rangle}{5\langle \Delta r^2(t) \rangle^2}, \quad (5.5)$$

mostrada en la figura 5.20 para los centros de masas. El movimiento de éstos es sólo gaussiano a tiempos muy cortos, cuando las moléculas tienen un movimiento de partícula libre, y a tiempos muy largos, cuando se alcanza el límite hidrodinámico y el movimiento es difusivo. Entre medias,  $\alpha_2(t)$  muestra un comportamiento fuertemente no gaussiano y, a medida que desciende la temperatura, aumenta el carácter no gaussiano y el intervalo de tiempo sobre el que se extiende éste. Kob y Andersen relacionan esta región intermedia con la relajación  $\beta$  y han sugerido que el máximo de  $\alpha_2(t)$  marcaría su término



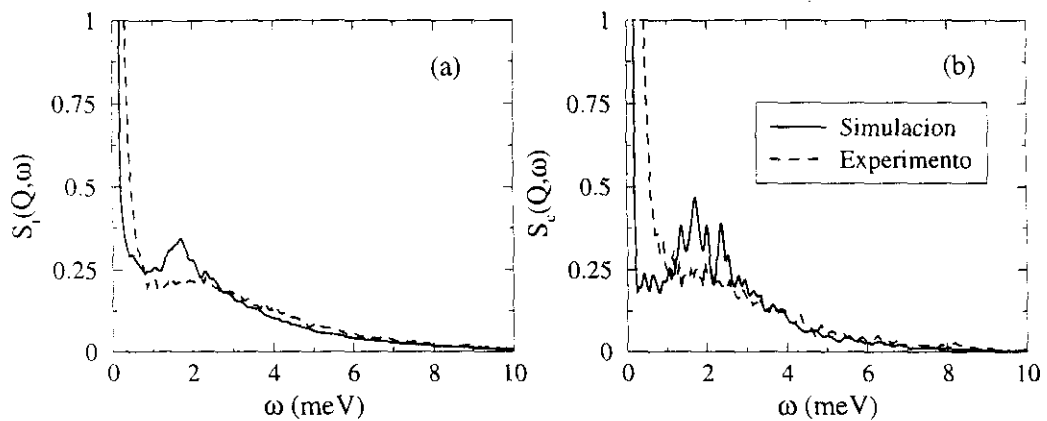


**Figura 5.20:** Parámetro de no gaussianidad [ec. (5.5)] a diversas temperaturas (ver leyenda) .

y el comienzo del régimen difusivo o  $\alpha$  [87]. Al mismo tiempo, estos autores han encontrado que las curvas de  $\alpha_2(t)$  siguen un comportamiento único e independiente de la temperatura en esta región, el cual finaliza justo antes de alcanzar ese máximo y podría relacionarse con las leyes de escalado predichas por la teoría de acoplamiento de modos. A pesar de lo diferente que es el sistema investigado aquí (un líquido molecular en lugar de la mezcla binaria de esferas de LJ estudiada en la referencia [87]), las curvas presentadas en la figura 5.20 parecen confirmar ese resultado, aunque todavía será necesario realizar más estudios antes de poder confirmar si se trata de un rasgo universal o no.

### Factor de estructura dinámico incoherente

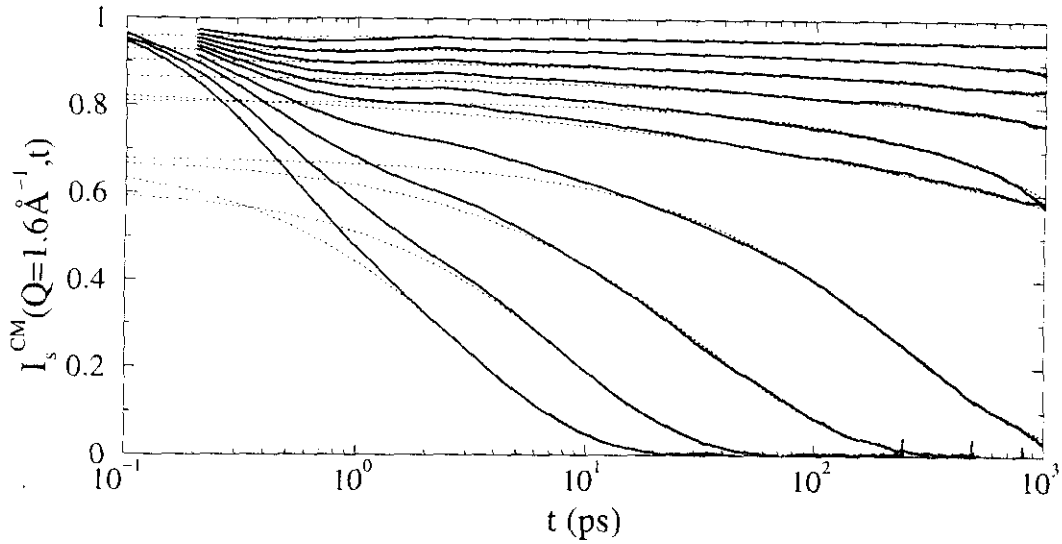
La función de dispersión intermedia de partícula única,  $I_s(Q, t)$ , [ec. (2.38)] es, como ya se indicó en el capítulo 2, la transformada de Fourier en el espacio de  $G_s(r, t)$ . Así pues, corresponde a la función de correlación temporal de la densidad de una partícula marcada, proporcionándonos una información directa sobre los procesos de relajación. Además, dicha función puede ser transformada para dar el factor de estructura dinámico incoherente,  $S_i(Q, \omega)$ , [ec. (2.40)], accesible experimentalmente. Esto se hace en la figura 5.21(a), donde se comparan los factores de estructura dinámicos calculado y experimental para el vector de onda correspondiente al máximo del factor de estructura estático,  $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Para realizar esta comparación, el espectro simulado se ha multiplicado por el factor de balance detallado y ambas curvas se han normalizado al mismo área.



**Figura 5.21:** Comparación del factor de estructura dinámico simulado y experimental a  $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . (a) Parte incoherente. (b) Parte coherente.

El pico bosónico aparece en la función  $S_i(Q, \omega)$  calculada a una frecuencia algo menor que en el experimento, siendo además más prominente y mostrando una caída más rápida. Este resultado ya podía esperarse a raíz de los resultados discutidos para la densidad de estados vibracionales, pues ésta está directamente relacionada con  $S_i(Q, \omega)$  [ec. (2.79)]. Aunque el pico tan pronunciado que aparece en  $S_i(Q, \omega)$  a unos 1.7 meV es un efecto del tamaño finito de la caja de simulación (véase el apéndice C), la discrepancia entre simulación y experimento puede achacarse también a posibles deficiencias del campo de fuerzas empleado. En particular, parece que el modelo de Jorgensen sobreestima las contribuciones electrostáticas, dando lugar a un sistema más rígido que el etanol real. En cualquier caso, la simulación reproduce bastante bien los principales rasgos observados mediante la espectroscopía de neutrones, indicando que puede considerarse que la dinámica microscópica del modelo empleado representa de manera fiable la dinámica del etanol real, al menos a un nivel cualitativo.

La función de dispersión intermedia de los centros de masas correspondiente al vector de onda  $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , se muestra en una escala semilogarítmica en la figura 5.22. Puede apreciarse en ella que hay una caída rápida inicial, que es prácticamente independiente de la temperatura y corresponde a la relajación vibracional. Esta caída se produce en tiempos menores de unos 0.2 ps, esto es, en una escala temporal típica del inverso de la frecuencia de los fonones, y está seguida por la relajación estructural o  $\alpha$ , mucho más lenta. Este proceso depende fuertemente de la temperatura, ralentizándose a medida que decrece ésta y parándose por debajo de aproximadamente 140 K. También puede intentar identificarse una relajación intermedia en la parte de  $I_s(Q, t)$  que muestra una curvatura positiva entre 1 y 10 ps, aunque la posible influencia de los efectos de tamaño finito, que se manifiestan precisamente en esta región (ver apéndice C), hace imposible establecer ninguna conclusión firme al respecto.



**Figura 5.22:** Función de dispersión intermedia de partícula única para los centros de masas y para el máximo del factor de estructura,  $I_s^{\text{CM}}(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)$ , a distintas temperaturas: 298, 256, 216, 188, 160, 143, 124, 104, 85 y 61 K. Las líneas de puntos corresponden a los ajustes a la ley de KWW.

Los datos de  $I_s^{\text{CM}}(Q, t)$  entre 5 ps y  $t_{\text{sim}}/2$ , donde  $t_{\text{sim}}$  es la longitud máxima de cada simulación, se han ajustado nuevamente a una ley de KWW. Los ajustes obtenidos (representados mediante líneas de puntos en la figura 5.22) son razonablemente buenos, aunque las limitaciones en la longitud de las simulaciones y el ruido estadístico de las curvas calculadas crean cierta incertidumbre en los parámetros ajustados, principalmente en el valor de  $A$  a temperaturas altas, y en el de  $\beta$  y  $\tau$  a temperaturas bajas [193]. Los tiempos de relajación aumentan exponencialmente a medida que disminuye la temperatura, como muestran los resultados dados en la tabla 5.5 para dos valores de  $Q$  diferentes. Por debajo de 160 K, estos tiempos se hacen varios órdenes de magnitud mayores que la ventana explorada por las simulaciones, de modo que éstas no son lo suficientemente largas como para permitir que el sistema se relaje completamente, dando así origen a los diversos fenómenos ya comentados a lo largo de este capítulo. El parámetro  $\beta$  también muestra un claro cambio de comportamiento al enfriar el sistema, pasando de valores típicos del líquido ( $\beta = 1$  en un líquido simple con relajación exponencial) a un valor en torno a 0.4 para  $T < 150$  K. Igualmente, el parámetro de amplitud,  $A$ , también llamado parámetro de no-ergodicidad, se comporta de manera aproximadamente armónica a temperaturas bajas y se desvía de la linealidad a partir de unos 100-150 K, de forma análoga a lo que se vió que ocurría en el desplazamiento cuadrático medio.

Estos resultados prueban que, en concordancia con el comportamiento observado para  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ , los tiempos de relajación traslacional divergen a una temperatura alrededor de 150 K. A temperaturas menores, entramos en el régimen no ergódico y no todos los

**Tabla 5.5:** Tiempos de rotación traslacional y rotacional en ps, obtenidos a partir del ajuste de  $I_s^{CM}$  y  $C_1^{OH}(t)$  a la ley de KWW (ver texto).

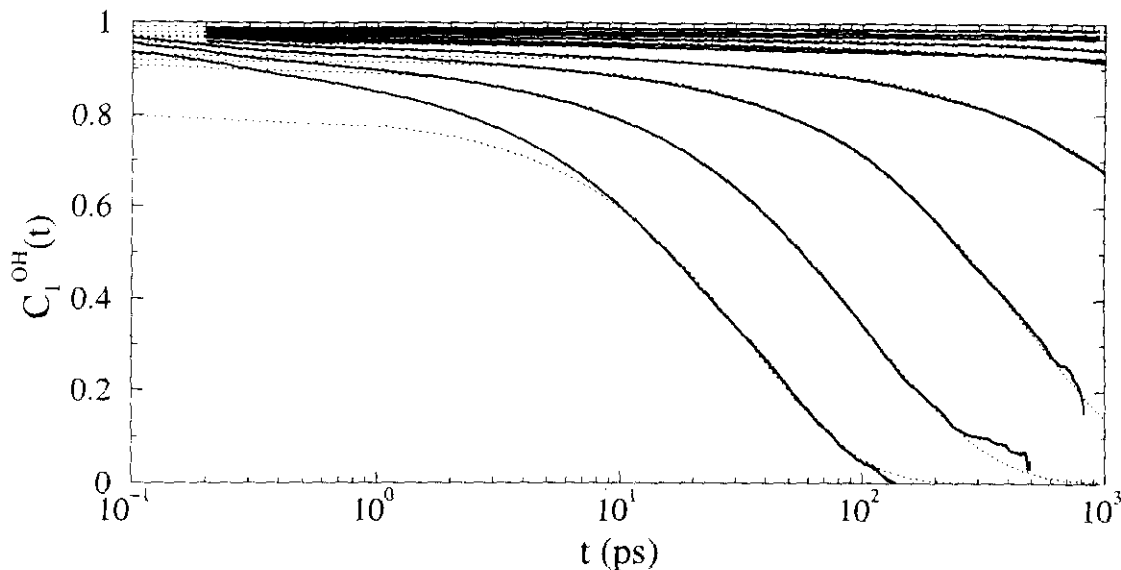
$T$ (K)	$\tau[I_s^{CM}(Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}, t)]$	$\tau[I_s^{CM}(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)]$	$\tau[C_1^{OH}(t)]$
298.6	$1.3 \times 10^1$	$2.9 \times 10^0$	$3.6 \times 10^1$
256.3	$3.5 \times 10^1$	$8.4 \times 10^0$	$1.0 \times 10^2$
216.5	$1.6 \times 10^2$	$3.3 \times 10^1$	$4.8 \times 10^2$
188.0	$\approx 1 \times 10^4$	$2.4 \times 10^2$	$\approx 5 \times 10^3$
160.0	$\approx 9 \times 10^5$	$\approx 4 \times 10^4$	$> 10^8$

mecanismos de relajación presentes en el líquido se manifiestan dentro de la escala de tiempos de la simulación, de modo que las propiedades obtenidas por debajo de dicha temperatura dependerán del estado configuracional particular en el que el sistema ha caído durante el proceso de enfriamiento. En este régimen, un estudio cuantitativo de los procesos de relajación que continúan teniendo lugar está fuera de nuestro alcance, debido a los enormes tiempos implicados; pero los movimientos observados en la simulación, tales como pequeñas reordenaciones atómicas locales o reorientaciones parciales, sí pueden interpretarse como señales del tipo de movimientos que persisten en el vidrio por debajo de  $T_g$  (ver figura 5.18).

### Relajación orientacional

La función de correlación orientacional  $C_1^{OH}(t)$ , obtenida tomando el vector OH como vector de referencia [ec. (2.82)], se muestra en la figura 5.23. Las funciones obtenidas empleando un vector unitario en la dirección del momento dipolar o utilizando el segundo polinomio de Legendre son parecidas. Siempre se observa una relajación inicial rápida, causada por los movimientos de libración molecular y seguida de una relajación más lenta asociada con el proceso  $\alpha$ . Por encima de 1 ps, la ley de KWW reproduce bastante bien las curvas calculadas, salvo para  $T = 298$  K, donde el ajuste y la curva sólo coinciden para  $t > 10$  ps, como muestran las líneas de puntos en la figura.

Los tiempos de relajación obtenidos a partir de estos ajustes se dan en la tabla 5.5. Como puede verse, su comportamiento es similar al exhibido por los tiempos de relajación correspondientes al centro de masas, indicando que los movimientos traslacional y rotacional están acoplados y se enlentecen al unísono con la disminución de la temperatura. Este mismo resultado se ha encontrado en otros sistemas similares, como el agua [184] o el metanol [182], y puede entenderse fácilmente teniendo en cuenta que tanto la difusión traslacional como la rotacional exigen la ruptura de un enlace de hidrógeno, de modo que el mismo proceso se encuentra en el origen de ambas.

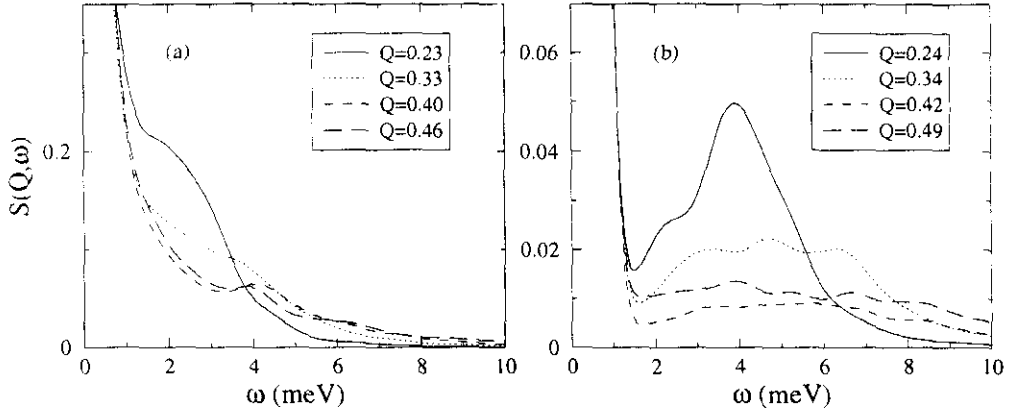


**Figura 5.23:** Función de correlación rotacional,  $C_l^{OH}(t)$ , a distintas temperaturas: 298, 256, 216, 188, 160, 143, 124, 104, 85 y 61 K. Las líneas de puntos corresponden a los ajustes a la ley de KWW.

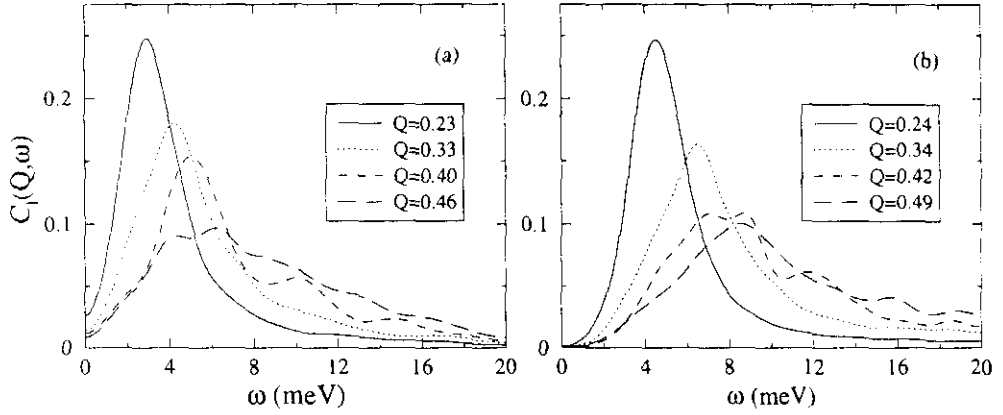
La dinámica rotacional en el líquido se presentará con más detalle en el próximo capítulo, donde se analizan en profundidad los movimientos de reorientación individuales, comparando los resultados del modelo OPLS con los de medidas de relajación dieléctrica y de resonancia magnética nuclear.

### 5.3.5 Dinámica colectiva

En la figura 5.24 se muestra el factor de estructura dinámico,  $S(Q, \omega)$ , calculado para el líquido y el vidrio a partir de la función de dispersión intermedia de los centros de masas para varios valores de  $Q$ . Como puede verse, sólo existen picos inelásticos bien definidos, esto es, no amortiguados, para el menor vector de onda accesible en nuestra simulación ( $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ ). El espectro de la función de correlación de las corrientes longitudinales se muestra en la figura 5.25. Éste está relacionado con el factor de estructura dinámico,  $C_l(Q, \omega) = \omega^2 S(Q, \omega) / Q^2$ , y desvela que al aumentar el vector de onda, aparte del ensanchamiento del pico principal causado por la disminución de la vida media de las excitaciones, existe una importante contribución a la anchura del espectro de los modos con frecuencias superiores a las frecuencias características de las ramas acústicas del cristal monoclinico, cuyo límite está en torno a 5 meV [121]. De hecho, en la figura puede apreciarse la existencia de varios máximos subsidiarios que aparecen al aumentar  $Q$  y que, en base a los cálculos de dinámica reticular realizados en el cristal monoclinico [121], pueden asignarse a movimientos de carácter principalmente óptico.



**Figura 5.24:** Factor de estructura dinámico de los centros de masas,  $S^{\text{CM}}(Q, \omega)$ , para el líquido a 298 K (a) y el vidrio a 42 K (b) para varios valores del vector de onda  $Q$  (ver leyenda).

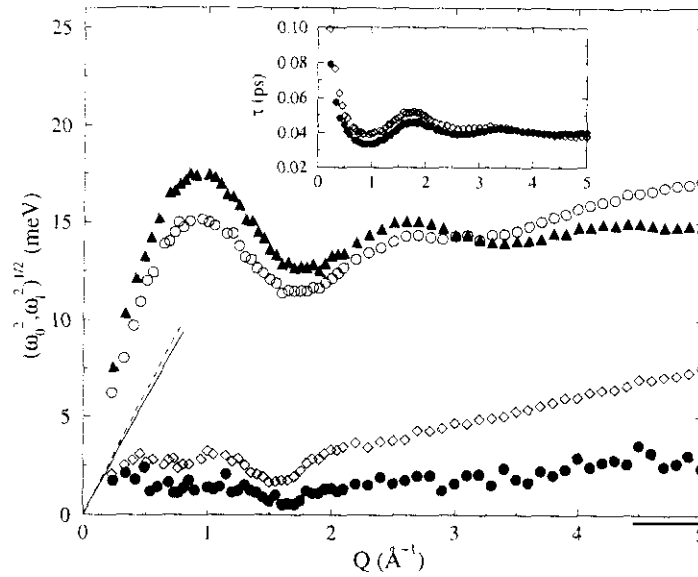


**Figura 5.25:** Espectro de la función de autocorrelación de la corriente longitudinal de los centros de masas para el líquido a 298 K (a) y el vidrio a 42 K (b) y para varios valores del vector de onda  $Q$  (ver leyenda).

La información a destacar sobre estas consideraciones se refiere a la presencia de un régimen de fuerte dispersión donde sólo excitaciones acústicas con frecuencias comparables o menores de las del pico bosónico pueden viajar una distancia mayor que la correspondiente a un diámetro molecular. Para cuantificar ésto, se muestran en la figura 5.26 los momentos de frecuencia reducidos, definidos como [2]:

$$\langle \omega^n \rangle = \int d\omega \, \omega^n S(Q, \omega). \quad (5.6)$$

En un medio isótropo, el  $\lim_{Q \rightarrow 0} \omega_0^2 = Q^2 v_T^2$ , con  $\omega_0^2 = \langle \omega^2 \rangle / S(Q)$ , proporciona una estimación de la velocidad isoterma  $v_T$ , de modo que ésta puede derivarse extrapolando a  $Q \rightarrow 0$  la velocidad de fase,  $v_f = \omega_0 / Q$ . De este modo se obtienen valores de  $\approx 1780$  m/s y  $\approx 1890$  m/s para el líquido y el vidrio, respectivamente, en razonable acuerdo con los datos experimentales [118]. Utilizando esos valores para  $v_T$ , pueden dibujarse las



**Figura 5.26:** Momentos de frecuencia reducidos,  $\omega_0$  and  $\omega_l$ . Los símbolos sólidos, círculos y triángulos, corresponden, respectivamente, a  $\omega_0$  y  $\omega_l$  para el vidrio, y los símbolos abiertos corresponden al líquido. El recuadro interno muestra el tiempo de relajación de las excitaciones evaluado en la aproximación viscoelástica (ver texto).

leyes de dispersión hidrodinámica,  $\omega_{\text{hyd}} = v_T Q$ , mostradas en la figura 5.26 mediante una línea continua para el líquido y una línea discontinua para el vidrio. Los momentos  $\omega_0$  calculados se acercan a este límite hidrodinámico por abajo, como cabe esperar en el caso de la dispersión del sonido habitual. A partir de los momentos presentados en la figura 5.26, puede evaluarse también la vida media de una excitación utilizando la aproximación viscoelástica [2]:

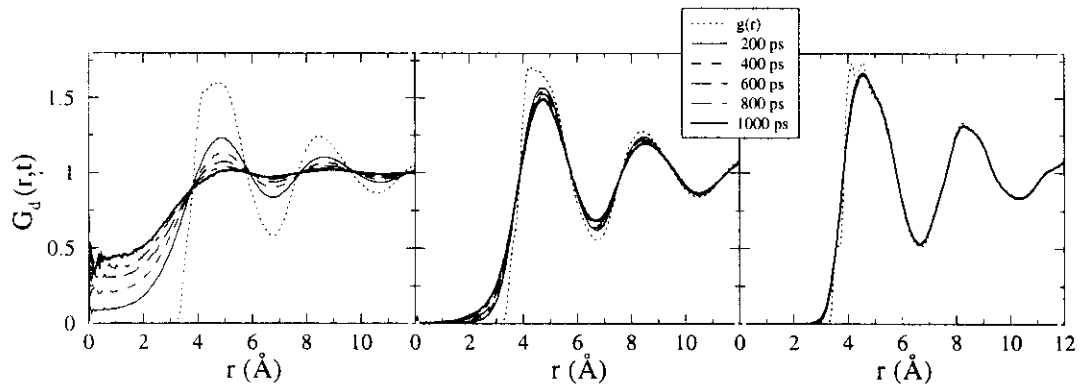
$$\tau^{-1} = 2\sqrt{(\omega_l^2 - \omega_0^2)/\pi}, \quad (5.7)$$

donde  $\omega_l^2 = \langle \omega^4 \rangle / \langle \omega^2 \rangle$ . El resultado se muestra en el recuadro interior de dicha figura. La propagación del sonido está restringida a frecuencias por debajo de unos 3 meV y, como muestra esa figura, la vida media de esas excitaciones sólo alcanza valores superiores a 1 ps, requeridos para viajar un camino libre medio de varios diámetros moleculares, en escalas espaciales muy superiores a las accesibles en esta simulación.

Estos resultados también concuerdan con los datos experimentales de dispersión de neutrones (véase la figura 5.21(b), donde se comparan los factores de estructura dinámicos coherentes simulado y experimental), donde se encuentra que, para vectores de onda por encima de  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , el pico bosónico que se ve a 2.6 meV es el único rasgo con una frecuencia finita que aparece en el espectro, estando superpuesto a un ancho ruido de fondo inelástico.

Puede resultar útil para visualizar de forma más intuitiva el proceso de congelación

de la dinámica, comparar la variación con la temperatura de la función de van Hove de partículas distintas,  $G_d(r, t)$ , dada por la ec. (2.81). A  $t = 0$ ,  $G_d(r, t)$  es simplemente la función de distribución radial,  $g(r)$ . En un líquido, esta estructura inicial decae rápidamente y  $G_d(r, t)$  va a su límite uniforme, siendo igual a 1 para cualquier  $r$  cuando  $t$  es suficientemente grande. En un vidrio, en cambio, esta relajación estructural no se produce y se mantiene la estructura congelada. Este comportamiento puede verse claramente en la figura 5.27, donde se muestra la función correspondiente a los centros de masas,  $G_d^{CM}(r, t)$ , a tres temperaturas diferentes. A 188 K, la relajación estructural se aprecia claramente y, para distancias más allá de la primera capa de vecinos, la pérdida de correlación es completa después de 1 ns. Para  $r = 0$ , sin embargo,  $G_d^{CM}(0, t = 1000\text{ps})$  es sólo 0.5, indicando que la pérdida total de la memoria de las correlaciones moleculares ya sucede, a esta temperatura, en escalas de tiempo mayores que las aquí cubiertas. A 143 K, la relajación es mucho más lenta e, incluso después de 1 ns, la estructura inicial se mantiene en un alto grado, con una primera y segunda capa de vecinos todavía muy bien definidas. A pesar de ello, sí pueden apreciarse signos de relajación y se observa una disminución, pequeña pero evidente, de la amplitud del primer y segundo picos. Este resultado contrasta con el obtenido en sistemas más simples, donde se observa que, a temperaturas comparables, sólo el primer pico cambia [87, 190, 195]. En cambio, concuerda con el obtenido por Sindzingre y Klein para el metanol, donde también se observan diferencias significativas en la región de los segundos vecinos [182], lo que, junto con el distinto comportamiento en lo que a los procesos activados se refiere, apunta a la existencia de claras diferencias en la relajación de los líquidos simples y moleculares. Finalmente, a 85 K ya no se observa ningún movimiento de reordenación colectiva y el único efecto que se ve es el suavizado del primer pico a causa del rápido movimiento vibracional de las moléculas.



**Figura 5.27:** Función de van Hove de partículas distintas para los centros de masas a 188 K (izquierda), 143 K (centro) y 85 K (derecha) a varios tiempos de observación (ver leyenda). La línea punteada corresponde a la función de distribución radial de los centros de masas, esto es,  $G_d(r, t = 0)$ .



## 5.4 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha presentado un estudio detallado de la estructura y dinámica del etanol líquido y vítreo, comparando los resultados de la simulación con los datos experimentales en la medida de lo posible.

El conjunto de resultados mostrados en la sección anterior prueba que un modelo muy simple, desarrollado para dar cuenta de las propiedades termodinámicas del líquido [155], es capaz también de reproducir la mayoría de las observaciones experimentales para el líquido superenfriado y el vidrio.

Este modelo simula de manera bastante adecuada la transición vítrea real, como muestra el cambio de comportamiento en las propiedades termodinámicas, tales como la densidad o la energía potencial. Dicho cambio se produce en torno a 150 K, es decir, a una temperatura considerablemente mayor que la  $T_g$  experimental. Ese desacuerdo se debe al elevado ritmo de enfriamiento empleado en la simulación, que hace que la pérdida de ergodicidad se produzca mucho antes en nuestro caso, pero la concordancia en el cambio del coeficiente de expansividad térmico evaluado en la simulación y el experimento, nos da confianza a la hora de establecer la relación entre la transición simulada y la real.

El estudio de las propiedades dinámicas también confirma la transición a un régimen no ergódico alrededor de esa temperatura. Y los tiempos de relajación correspondientes a diferentes tipos de movimiento (ruptura de enlaces de hidrógeno, traslaciones o rotaciones), obtenidos a partir de ajustes a una ley de KWW, indican la existencia de un comportamiento divergente a temperaturas menores de 140 K. Desafortunadamente, su comportamiento no puede seguirse en detalle por debajo de esta temperatura, debido a que los tiempos de relajación se hacen varios ordenes de magnitud mayores que nuestra ventana de observación. El coeficiente de autodifusión también muestra claramente este comportamiento: En la zona del líquido, los valores de  $D$  obtenidos en la simulación y su variación con la temperatura concuerdan muy bien con los datos de RMN, y siguen perfectamente la ley de VTF experimental hasta 160 K; mientras que por debajo de esa temperatura, los coeficientes obtenidos varían erráticamente debido a su pequeña magnitud y a la no ergodicidad de este régimen.

La progresiva ralentización de la dinámica del sistema a medida que éste se enfría, así como el acoplamiento de los movimientos traslacionales y rotacionales, pueden interpretarse como el resultado del aumento en la dificultad para romper los enlaces de hidrógeno, como evidencia la comparación de las figuras 5.9, 5.22 y 5.23. Alrededor de 60 K y por debajo de esta temperatura, no se observa ningún cambio en la red de enlaces de hidrógeno formada durante el proceso de enfriamiento, al menos en la escala de nanosegundos explorada aquí. A temperaturas intermedias, pueden observarse oca-

sionalmente algunos movimientos, tales como saltos atómicos o incluso moleculares y reorientaciones de gran amplitud. Aunque su frecuencia disminuye con la temperatura, la figura 5.18 prueba que incluso cerca de 100 K se siguen produciendo. A pesar de ser demasiado infrecuentes como para dar lugar a la aparición de un segundo máximo en la función de van Hove de partícula única, su contribución a la caída a tiempos largos de  $I_s(Q, t)$  o  $C_t(t)$  es patente en las figuras 5.22 y 5.23, y también constituyen las entidades microscópicas que dan lugar a la relajación en escalas dieléctricas, como se verá en el próximo capítulo.

El movimiento interno correspondiente a la torsión a lo largo del eje C—O también se hace más lento a medida que baja la temperatura, pero sus tiempos de relajación no muestran signos de divergencia e incluso a 60 K éste no ha cesado. Su carácter no exponencial es una probable indicación del acoplamiento entre los modos intramoleculares e intermoleculares. Además, hemos encontrado que, a temperaturas bajas, los saltos o reorientaciones observados vienen casi siempre acompañados por una interconversión entre los confórmeros, en ocasiones seguida de un retorno a la forma inicial. Parece, pues, que el modo torsional actúa como un grado de libertad adicional que permite acomodar y estabilizar la nueva ordenación estructural creada a nivel local por ese salto.

En resumen, hemos seguido por medio de simulaciones de DM la transición entre los regímenes ergódico y no ergódico para un modelo simple del etanol, reproduciendo correctamente la ralentización de la dinámica del sistema real hasta temperaturas de unos 150 K. Por debajo de esa temperatura, el enorme ritmo de enfriamiento empleado y la ventana temporal impuesta por las limitaciones en el tiempo de cálculo determinan la naturaleza del estado de no equilibrio alcanzado, por lo que los datos obtenidos no pueden considerarse representativos del estado vítreo real. Este es un problema concomitante a cualquier estudio de simulación por ordenador, pues aunque hoy en día ya es posible obtener trayectorias de varios cientos de nanosegundos [196], los tiempos de relajación estructural cerca de la temperatura calorimétrica de transición vítrea son del orden de 100 s, de modo que resultan completamente inalcanzables. A pesar de ello, el razonable acuerdo entre los resultados experimentales y la simulación en lo que concierne a la estructura o los espectros dinámicos, indica que el vidrio simulado reproduce, al menos cualitativamente, las características principales del etanol real, permitiendo así obtener pistas interesantes sobre el tipo de movimientos microscópicos que persisten por debajo de  $T_g$  y dan cuenta de la relajación a estas temperaturas (proceso  $\beta$ ) [197].



## Capítulo 6

# Relajación dieléctrica y reorientación molecular en el etanol líquido

### 6.1 Introducción

En este capítulo se analiza el uso de la dinámica molecular para interpretar la función de relajación dieléctrica experimental y las observaciones sobre las rotaciones moleculares individuales obtenidas mediante resonancia magnética nuclear.

La primera técnica se usa abundantemente para explorar la dinámica de líquidos y líquidos superenfriados sobre muchas décadas de frecuencia, de modo que resulta de sumo interés poder entender el origen microscópico de los rasgos más prominentes que aparecen en la función dieléctrica,  $\epsilon(\omega)$ . Como ya se indicó en la primera parte del capítulo 3, en la mayor parte de los materiales moleculares investigados mediante esta técnica, la dinámica muestra un comportamiento bastante característico a medida que uno se acerca a la temperatura de transición vítrea, pudiendo aproximarse los tiempos de relajación mediante la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [ec. (3.1)]. Sin embargo, parece existir también en los líquidos de bajo peso molecular, una temperatura límite,  $T_A$ , por encima de la cual el comportamiento de  $\tau(T)$  se describe mejor usando una simple ley de Arrhenius [198, 199]. Resulta entonces importante comprender el espectro dieléctrico de estos materiales a temperaturas superiores a  $T_A$ , esto es, en el régimen de baja viscosidad, donde cabe esperar que la mayoría de los movimientos tengan un carácter dominante de partícula única, pues éste es un prerequisite para poder entender la dinámica mucho más compleja del líquido superenfriado, cuyas relajaciones características están fuera del alcance de las capacidades de cálculo actual.

Además, recientemente se han realizado medidas dieléctricas en las fases de líquido

superenfriado, vidrio y cristal plástico del etanol, que prueban que los movimientos moleculares en la fase con desorden únicamente orientacional son muy similares a los que se dan en la fase completamente desordenada [197, 200]. Aunque esa semejanza puede proporcionar algunos indicios sobre la índole de los movimientos involucrados en los procesos observados, la información experimental obtenida no es suficiente para determinar sin ambigüedad su naturaleza [200], por lo que aquí vamos a utilizar la dinámica molecular para estudiar el comportamiento dieléctrico del etanol e intentar obtener una visión más precisa de los movimientos microscópicos que dan lugar a la relajación macroscópica observada. Desafortunadamente, los tiempos accesibles mediante una simulación normal son mucho menores que el rango dinámico cubierto por los experimentos dieléctricos, a lo que se une que son necesarias simulaciones muy largas para alcanzar la precisión estadística adecuada en el cálculo de las propiedades colectivas. Como a medida que aumentan los tiempos de relajación, aumenta la longitud de la simulación requerida para mantener el mismo grado de precisión, nuestro estudio se ve restringido a la región líquida, donde los tiempos de relajación estructural son asequibles a nuestras simulaciones, como se mostrará a continuación. Esto implica que los fenómenos de relajación observados en el líquido superenfriado y el vidrio están fuera de nuestro alcance. A pesar de ello, podemos emplear nuestros resultados para investigar la relajación dieléctrica en el líquido a diversas temperaturas, y obtener una visión cualitativa de lo que sucede en el líquido superenfriado extrapolando ese comportamiento a temperaturas menores, pues cabe pensar que los mecanismos de relajación del último deben estar de algún modo relacionados con los procesos presentes en el líquido.

Por otra parte, el estudio de la estructura y dinámica de los líquidos con enlace de hidrógeno también ha sido el foco de un gran interés recientemente [201, 202]. La presencia de un enlace intermolecular altamente direccional induce diferentes propiedades químico-físicas y distintos ambientes locales, pero aunque se han realizado progresos sustanciales en lo que a la elucidación de la estructura de corto alcance y la dinámica de partícula única se refiere, el papel jugado por la red de EH y los fuertes efectos cooperativos que induce todavía no son bien entendidos. La importancia del agua, así como sus intrigantes anomalías termodinámicas, han promovido un vasto esfuerzo experimental, teórico y computacional con el objetivo de entender la naturaleza de su red de EH y la relación de ésta con los fenómenos observados (véanse, por ejemplo, las referencias [201, 202, 203] y las allí citadas). Junto al agua, otros líquidos con enlace de hidrógeno, especialmente los alcoholes primarios, también han sido estudiados, con el propósito de explorar el rol de los EH en sistemas con redes más simples, pues en ellos sólo hay dos EH por molécula en lugar de cuatro [204, 205]. Concretamente, el etanol ha sido investigado mediante una gran variedad de técnicas experimentales, tales como relajación dieléctrica [169, 206, 207, 208], espectroscopía de infrarrojo lejano [209], reso-

nancia magnética nuclear [106, 179, 210, 211, 212, 213, 214], medidas de viscosidad [214], dispersión de luz [214], o dispersión de neutrones cuasielástica incoherente [214]. Estas técnicas exploran diferentes ventanas espaciales y temporales y, por lo tanto, distintos movimientos. Este hecho, unido posiblemente a las distintas suposiciones empleadas para analizar los diversos experimentos, pueden ser la causa del desacuerdo existente entre algunos de los resultados publicados [200]. Si a ello unimos la complejidad de los procesos involucrados, no resulta extraño que aún no se halla obtenido una imagen consistente de la dinámica del etanol líquido. En particular, algunas de las conclusiones obtenidas parecen incluso contradictorias entre sí y, por ejemplo, el origen físico de las tres relajaciones que se ven en el espectro dieléctrico de los alcoholes primarios líquidos es controvertido [169, 200, 205]. Por lo tanto, aquí hemos empleado la dinámica molecular para intentar esclarecer la naturaleza de los movimientos observados mediante tan diversos métodos. Aunque en el capítulo anterior ya se presentaron diversos resultados concernientes a la red de enlaces de hidrógeno, su variación con la temperatura y su influencia en la transición vítrea, en éste se analizará en más detalle la reorientación individual de las moléculas en la fase líquida, comparando los resultados de la simulación con las observaciones de RMN y explorando el efecto de la anisotropía molecular y la formación de enlaces de hidrógeno en esos resultados.

## 6.2 Precisión estadística y condiciones de contorno

Se han realizado simulaciones a siete temperaturas diferentes entre 500 y 273 K y a las densidades experimentales [171] (ver tabla 6.1 en la siguiente sección), empleando el modelo OPLS (sección 4.2) y las mismas condiciones descritas en los dos capítulos anteriores (secciones 4.3 y 5.2).

En el capítulo 2 se indicó que el método del campo de reacción era algo menos riguroso que el método de las sumas de Ewald para tratar las interacciones electrostáticas de largo alcance, pudiendo mostrar sus resultados una mayor dependencia con el tamaño de la caja de simulación o las condiciones de contorno periódicas empleadas. Aunque para muchas propiedades las diferencias entre los resultados obtenidos con uno u otro método no son importantes, el efecto en aquellas propiedades, p. ej., las dieléctricas, que dependen en mayor medida de las interacciones de largo alcance sí puede ser significativo. Sin embargo, al requerir menos tiempo de cálculo es el método más adecuado para realizar las simulaciones de varios nanosegundos que se presentan en este capítulo, de modo que hemos optado por seguir usando dicha técnica, después de comprobar su validez mediante diversos tests, detallados a continuación. Además, también hemos comprobado la precisión estadística de los resultados obtenidos en el cálculo de las propiedades colectivas y cual es el tiempo máximo para el cual las barras de error de esas

propiedades son lo suficientemente bajas como para permitir un análisis relativamente fiable de los datos obtenidos en la simulación.

Con estos objetivos en mente realizamos cuatro simulaciones diferentes (B1-B4) para el mismo estado termodinámico ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\rho = 0.785 \text{ g/cm}^3$ ). Las dos primeras, B1 y B2, se hicieron bajo condiciones idénticas, iguales a las descritas anteriormente y a las que se emplearon posteriormente en las simulaciones correspondientes a las restantes temperaturas. Sus resultados pueden emplearse, por lo tanto, para comprobar las barras de error de los datos obtenidos y hasta qué tiempo máximo concuerdan las funciones de correlación colectivas estudiadas aquí, antes de que el error estadístico se haga tan grande que imposibilite cualquier tipo de examen sobre su comportamiento. En la simulación B3, empleamos un sistema más grande, con 524 moléculas en lugar de 216, pero usando el mismo radio de corte que antes; mientras que en B4 repetimos la simulación con 524 moléculas, pero utilizando además un radio de corte notablemente mayor ( $R_c = 18 \text{ Å}$ ,  $R_s = 17 \text{ Å}$ ). Así podemos comprobar, de forma independiente, el efecto causado por un aumento del tamaño del sistema y por un incremento del radio de corte empleado. Para estas cuatro simulaciones, hemos calculado y comparado entre sí tres propiedades distintas: la constante dieléctrica estática, la función de autocorrelación del momento dipolar total, y el factor de Kirkwood dependiente de la distancia. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

La constante dieléctrica estática,  $\epsilon(0)$ , se calculó utilizando la fórmula apropiada para las condiciones de contorno del campo de reacción [31]:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{3Vk_B T} = \frac{[\epsilon(0) - 1][2\epsilon_{cr} + 1]}{3[2\epsilon_{cr} + \epsilon(0)]}, \quad (6.1)$$

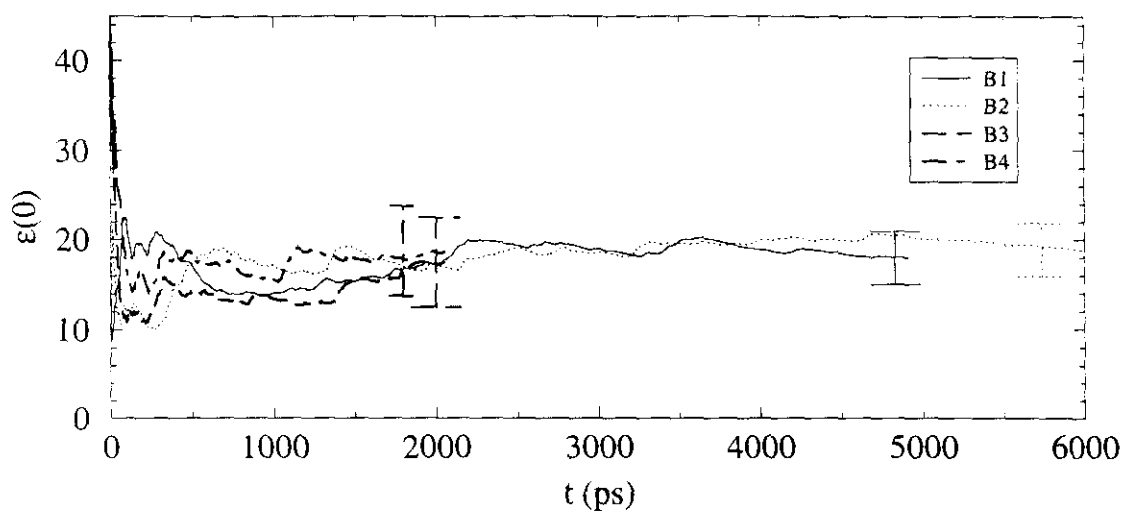
donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i(t)$  es el momento dipolar total,  $V$  es el volumen del sistema, y  $T$  es la temperatura media de la simulación. Los resultados obtenidos para los cuatro casos se dan en la tabla 6.1 (sección 6.3). Las constantes dieléctricas obtenidas concuerdan entre sí dentro del error estadístico\* y también coinciden con el valor obtenido usando la técnica de las sumas de Ewald,  $\epsilon(0) = 16 \pm 1$  [156]. En la figura 6.1 se muestra cómo cambia el promedio de esta propiedad a lo largo de la simulación. Como dicha figura prueba claramente, es necesario obtener trayectorias muy largas (al menos de 2 ó 3 ns en nuestro caso) para lograr que esta propiedad converja a su valor medio y para reducir las barras de error a niveles aceptables.

En la figura 6.2 se presentan las correspondientes funciones de autocorrelación del momento dipolar total:

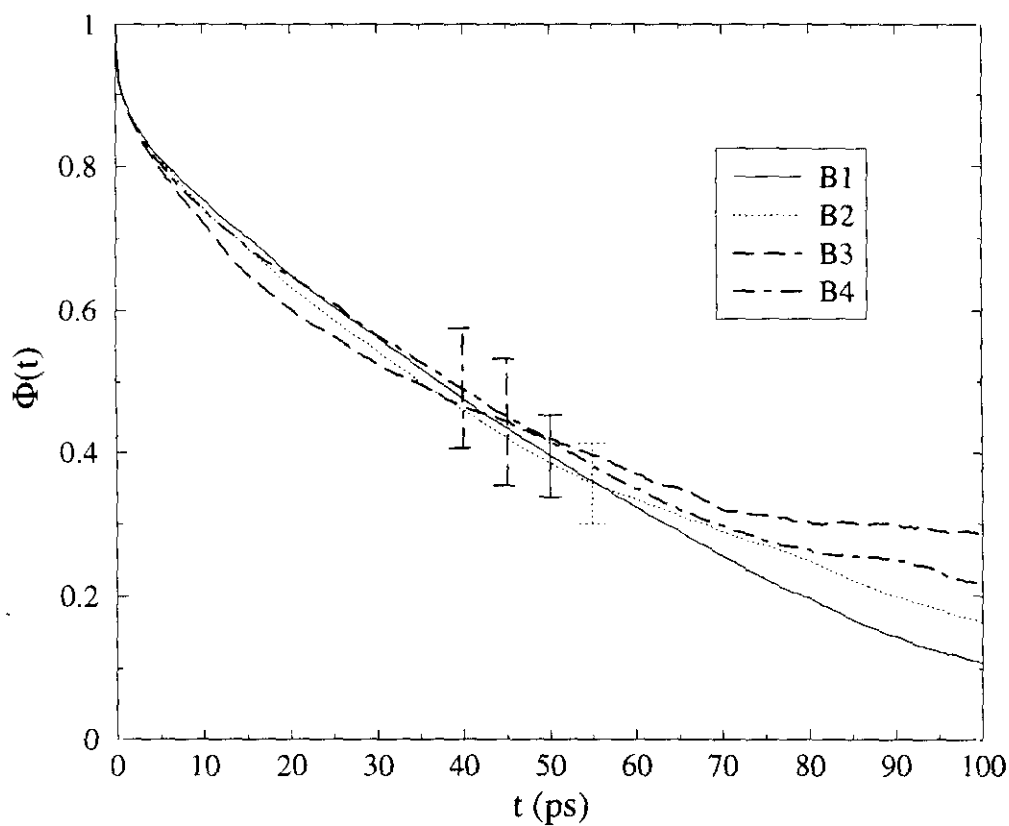
$$\Phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle}{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}. \quad (6.2)$$

---

\*Éste se calculó a partir del error en  $\mathbf{M}^2$ , evaluado de la forma indicada en el apartado 2.2.7.



**Figura 6.1:** Valor promediado a lo largo de la simulación de la constante dieléctrica estática a 298 K para cuatro simulaciones diferentes, B1-B4 (ver texto).



**Figura 6.2:** Función de autocorrelación del momento dipolar total para cuatro simulaciones diferentes, B1-B4, a 298 K (ver texto).



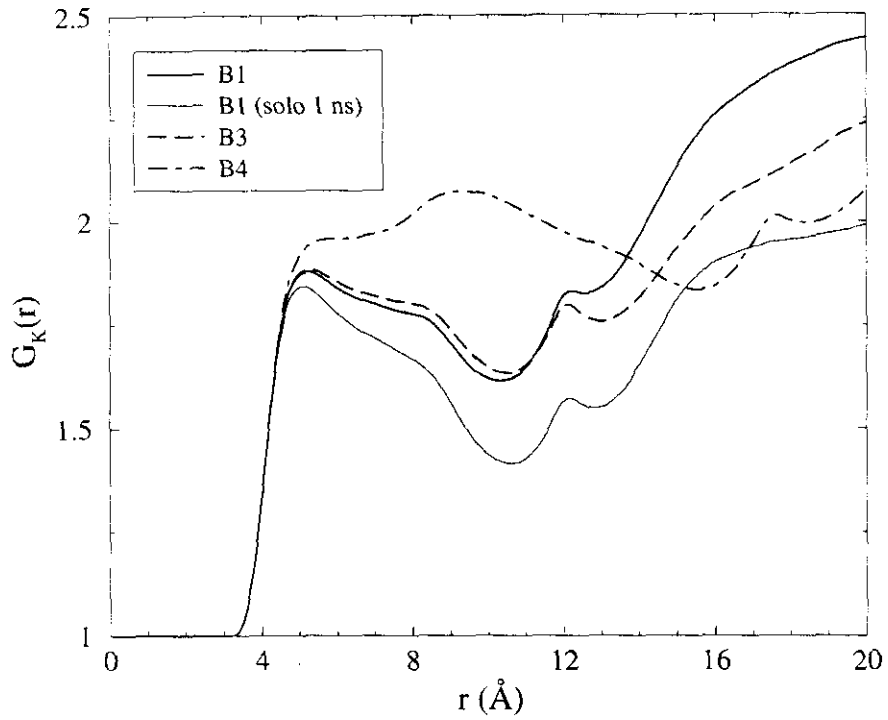
Las curvas pertenecientes a las simulaciones B1 y B2 concuerdan razonablemente bien hasta unos 50 ó 60 ps, mientras que las otras dos curvas muestran desviaciones antes, aunque esto parece deberse únicamente al mayor error cometido en esas simulaciones más cortas y no se aprecia ninguna diferencia clara que pueda atribuirse al uso de un sistema o un radio de corte mayores. Teniendo en cuenta la magnitud del error cometido en el cálculo de esta propiedad (evaluado mediante el método de Zwanzig y Ailawadi [59] y mostrado en la figura para un determinado tiempo con las barras verticales), los tiempos de relajación obtenidos en los cuatro casos son congruentes y también concuerdan con los datos previos conseguidos por Saiz y col. usando el método de Ewald [156] (véase la próxima sección). Esta figura también ilustra de forma meridiana lo difícil que resulta calcular este tipo de propiedades, pues la función  $\Phi(t)$  sólo se obtiene aquí con una precisión y reproducibilidad razonables hasta un tiempo máximo de unos 60 ps, esto es, aproximadamente una centésima parte del tiempo total de simulación.

Finalmente, también hemos evaluado el factor de Kirkwood dependiente de la distancia:

$$G_K(r) = \frac{1}{N} \left\langle \frac{1}{\mu^2} \sum_i \sum_{j, r_{ij} < r} \mu_i \mu_j \right\rangle. \quad (6.3)$$

Nuevamente nos enfrentamos aquí al problema de los grandes errores cometidos en el cálculo de esta propiedad, como puede comprobarse fácilmente comparando las dos curvas correspondientes a la simulación B1, una obtenida promediando sobre toda la trayectoria simulada (6 ns) y la otra evaluada promediando sólo sobre el primer ns de simulación, que es el mismo tiempo usado en el cálculo de  $G_K(r)$  para B3 y B4. Hemos calculado  $G_K(r)$  empleando toda la celda de simulación, de modo que podría aparecer algún comportamiento artificial debido al uso de la convención de mínima imagen para distancias superiores a  $L/2$ , que representa el radio de la mayor esfera contenida en la caja simulada [33]. Este radio es 13.8 Å para B1 y 18.5 Å para B3 y B4, pero no se aprecia ninguna distorsión importante en las curvas atribuible a este efecto, como prueba el parecido entre las funciones correspondientes a las simulaciones B1 y B3. Ambas presentan el mismo comportamiento y las diferencias que aparecen en la altura de las curvas a valores de  $r$  grandes se deben, simplemente, al error estadístico cometido en su cálculo<sup>†</sup>. Esa semejanza evidencia que el uso de un sistema mayor no modifica excesivamente las correlaciones dipolo-dipolo. En cambio, el uso de un radio de corte mayor sí que afecta significativamente el comportamiento de  $G_K(r)$ , desplazando la posición del hombro que se ve en las curvas de B1 y B3 hacia distancias algo mayores y aumentando su altura. Además, las posiciones del primer mínimo y del máximo siguiente

<sup>†</sup>El valor de  $G_K(r_{\max})$  es directamente proporcional a  $\epsilon(0)$ , de modo que el error relativo cometido en su cálculo es semejante al mostrado en la figura 6.1. Su magnitud puede también estimarse a partir de las diferencias entre las dos curvas correspondientes a la simulación B1.



**Figura 6.3:** Factor de Kirkwood dependiente de la distancia,  $G_K(r)$ , obtenido usando diferentes condiciones (ver texto).

se mueven hasta distancias próximas a la del nuevo radio de corte,  $R_c = 18.0 \text{ \AA}$ , mientras que antes aparecían aproximadamente a  $10.5$  y  $12.1 \text{ \AA}$ , es decir, poco antes del radio de corte usado en B1 y B3,  $R_c = 12.5 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, este rasgo está directamente relacionado con el truncamiento de las interacciones de largo alcance.

La influencia de las condiciones empleadas en los resultados obtenidos usando el campo de reacción ha sido estudiada en detalle para el caso del agua [35], encontrándose que  $\epsilon(0)$  aumenta al usar un sistema mayor y que no hay efectos sistemáticos claros en el comportamiento dieléctrico al alargar el radio de corte, aunque sí aparecen grandes diferencias en  $G_K(r)$ . Nuestros datos no permiten probar completamente esas conclusiones, pero parece claro que, en este caso, los efectos del tamaño del sistema, si existen, son poco importantes en comparación con el error estadístico cometido en el cálculo de las propiedades mostradas aquí, a no ser que se realicen simulaciones aún mucho más largas que las presentes. En cualquier caso, el acuerdo entre nuestros resultados y los obtenidos con el método de las sumas de Ewald [156] confirma que el sistema estudiado es lo suficientemente grande como para no alterar significativamente los resultados, y que las condiciones de contorno empleadas tampoco afectan el cálculo de la constante dieléctrica estática o la función de autocorrelación del momento dipolar total. Sin embargo, en lo que se refiere al factor de Kirkwood dependiente de la distancia, nuestros

datos sí que corroboran claramente las observaciones presentadas en la referencia [35], demostrando que las correlaciones dipolo-dipolo de largo alcance sí que dependen profundamente de las condiciones particulares empleadas y, especialmente, de la posición del radio de corte. Por lo tanto, en el futuro será necesario comprobar la extensión de estos efectos y estudiar el mejor modo de eliminarlos o corregirlos.

Para finalizar, también hemos chequeado la influencia de la constante empleada para el continuo en el campo de reacción. En todas las simulaciones hemos utilizado  $\epsilon_{cr} = 25$ , que corresponde aproximadamente a la constante dieléctrica experimental en condiciones normales [169]. A 298 K, este valor resulta aproximadamente un 30% mayor que la constante dieléctrica dada por el modelo aquí empleado (véase la tabla 6.1), y esta diferencia aumenta a medida que aumenta la temperatura. Como ya se indicó, generalmente los resultados no dependen mucho del valor particular elegido para  $\epsilon_{cr}$ , pero decidimos comprobar la validez de esta aproximación en nuestro caso. Para ello, realizamos una simulación a 400 K empleando las condiciones habituales ya descritas y, a continuación, se hizo una segunda simulación empleando la constante dieléctrica obtenida en la primera,  $\epsilon_{cr} = 8.6$ , en lugar de  $\epsilon_{cr} = 25$ , y comparamos los resultados obtenidos en uno y otro caso. La constante dieléctrica estática y los tiempos de relajación colectivos obtenidos se dan en la tabla 6.1 (simulaciones E1 y E2). Como puede apreciarse, las diferencias entre las dos simulaciones son bastante pequeñas y caen dentro del error estadístico de los datos, de modo que podemos concluir que el hecho de usar la misma constante para el campo de reacción en todos los casos no afecta la validez de los resultados obtenidos.

En conjunto, todos los resultados presentados a lo largo de esta sección evidencian los problemas que presenta el cálculo de las propiedades dieléctricas y la magnitud de los errores cometidos. A pesar de ello, la similitud de los datos conseguidos en las simulaciones B1 y B2 indica que, realizando simulaciones suficientemente largas, pueden obtenerse resultados fiables en lo que se refiere a la constante dieléctrica estática o la función de autocorrelación del momento dipolar total; aunque, para esta última, sólo la parte inicial de la curva puede obtenerse con la precisión suficiente como para garantizar la validez del proceso de análisis posterior (véase la figura 6.2).

Aunque en la próxima sección se discutirán en detalle los resultados obtenidos y se compararán con el experimento, ya puede anunciarse que el acuerdo entre ambos es sólo cualitativo, pues las constantes dieléctricas o los tiempos de relajación encontrados son considerablemente menores que los experimentales, como también se ha encontrado antes para el metanol [215, 216] y el propio etanol [156]. En el caso del agua, se han utilizado un gran número de modelos diferentes con el objetivo de reproducir diversas propiedades experimentales, y cada uno de ellos muestra un grado de éxito diferente en lo que se refiere a las propiedades dieléctricas. Sin embargo, ninguno de ellos es capaz de reproducir

cuantitativamente todas las observaciones empíricas (veáanse las referencias [35, 217] y las allí citadas). Incluso modelos más complejos, donde se tiene en cuenta la polarización molecular de forma explícita y no a través de un dipolo efectivo, no mejoran el acuerdo entre simulación y experimento en lo que a las propiedades dieléctricas se refiere, a pesar de que en teoría deberían ser mucho más apropiados para el cálculo de éstas [153]. Este desacuerdo entre simulación y experimento prueba la complejidad de estos procesos y lo difícil que es dar cuenta de ellos en términos de modelos relativamente simples. A pesar de ello, este contratiempo no invalida la utilidad de las simulaciones, pues, como se verá después, éstas son capaces de reproducir cualitativa o incluso semicuantitativamente las principales características de los resultados experimentales, lo cual nos permite asumir con suficiente confianza que la física básica de los problemas estudiados aquí está bien captada por el modelo empleado y podemos utilizar la información dada por las simulaciones para entender mejor los procesos microscópicos que se hallan a la raíz de las observaciones experimentales.

## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Constante dieléctrica estática

La constante dieléctrica estática,  $\epsilon(0)$ , se calculó utilizando la ec. (6.1) y los resultados obtenidos para cada temperatura se dan en la tabla 6.1.

Los valores calculados son menores que los experimentales para todas las temperaturas estudiadas, aunque al aumentar  $T$  las diferencias se hacen menores. Usando un modelo muy similar al empleado aquí, Skaf y col. encontraron  $\epsilon(0) = 24 \pm 2$  para el metanol, mientras que la constante dieléctrica real es 32. Introduciendo el efecto de la polarizabilidad molecular, estos autores obtuvieron  $\epsilon(0) = 42$  y esta sobreestimación es atribuida al hecho de que parte de los efectos colectivos ya están incluidos implícitamente en el momento dipolar efectivo usado en el modelo [216]. A primera vista, nuestros resultados concuerdan con esa interpretación, pues a medida que aumenta la temperatura o disminuye la densidad, los efectos colectivos deben hacerse menos importantes y, por lo tanto, las diferencias entre la constante dieléctrica calculada y la real deberían disminuir, como de hecho observamos. Sin embargo, resulta chocante que incluso a 500 K la constante dieléctrica que obtenemos sea menor que la experimental, pues cabría esperar que, a esta temperatura, el momento dipolar efectivo usado en el modelo OPLS (2.22 D) diera constantes dieléctricas mayores que las experimentales. Aunque la persistencia del enlace de hidrógeno hasta muy altas temperaturas [174] podría explicar este resultado, pues indica que los efectos cooperativos no desaparecen completamente incluso cerca de las condiciones críticas, también es necesario tener en cuenta posibles deficiencias del

**Tabla 6.1:** Estados termodinámicos simulados y resultados obtenidos para la constante dieléctrica estática y los tiempos de relajación colectiva e individual en ps (ver texto). Los resultados experimentales se han sacado de las referencias [218] (a 273 K), [169] (a 298 K) y [219] (entre 333 y 500 K).

Sim.	T (K)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$t_{\text{sim}}$ (ns)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(0)(\text{exp})$	$\tau_1^{\text{col}}$ (ps)	$\tau_2^{\text{col}}$ (ps)	$\tau_1^{\text{ind}}$ (ps)	$\tau_2^{\text{ind}}$ (ps)
A	273	0.806	8.2	20 $\pm$ 3	28.5	155	3.4	49	12 (1.5,16)
B1	298	0.785	4.9	18 $\pm$ 3	24.3	67	1.2	39	8.1 (1.1,11)
B2	300	0.785	6.0	19 $\pm$ 3	24.3	62	1.5	—	—
B3 <sup>a</sup>	300	0.785	2.0	17 $\pm$ 5	24.3	104	13	—	—
B4 <sup>b</sup>	294	0.785	2.0	19 $\pm$ 5	24.3	72	2.0	—	—
C	333	0.754	4.9	11.6 $\pm$ 0.6	19.7	19	0.93	15	2.1 (0.65,4.1)
D	353	0.737	4.9	11.5 $\pm$ 0.4	17.2	13	0.37	10	1.8 (0.61,3.5)
E1	400	0.681	4.9	8.6 $\pm$ 0.2	12.6 <sup>d</sup> , 10.6 <sup>e</sup>	5.4	0.54	4.4	1.0
E2 <sup>c</sup>	400	0.681	2.0	9.1 $\pm$ 0.4	12.6 <sup>d</sup> , 10.6 <sup>e</sup>	4.9	0.46	—	—
F	450	0.605	4.9	6.3 $\pm$ 0.2	7.5 <sup>f</sup>	2.9	0.84	2.2	0.54
G	500	0.469	4.9	4.1 $\pm$ 0.1	4.4 <sup>g</sup>	1.4	0.27	1.2	0.44

<sup>a</sup> Usando 524 molecules.  
<sup>b</sup> Usando 524 molecules y con  $R_s = 17$  Å,  $R_c = 18$  Å.  
<sup>c</sup> Empleando  $\epsilon_{\text{cr}} = 8.6$ .  
<sup>d</sup> A 393 K.  
<sup>e</sup> A 413 K.  
<sup>f</sup> A 453 K.  
<sup>g</sup> A 503 K.

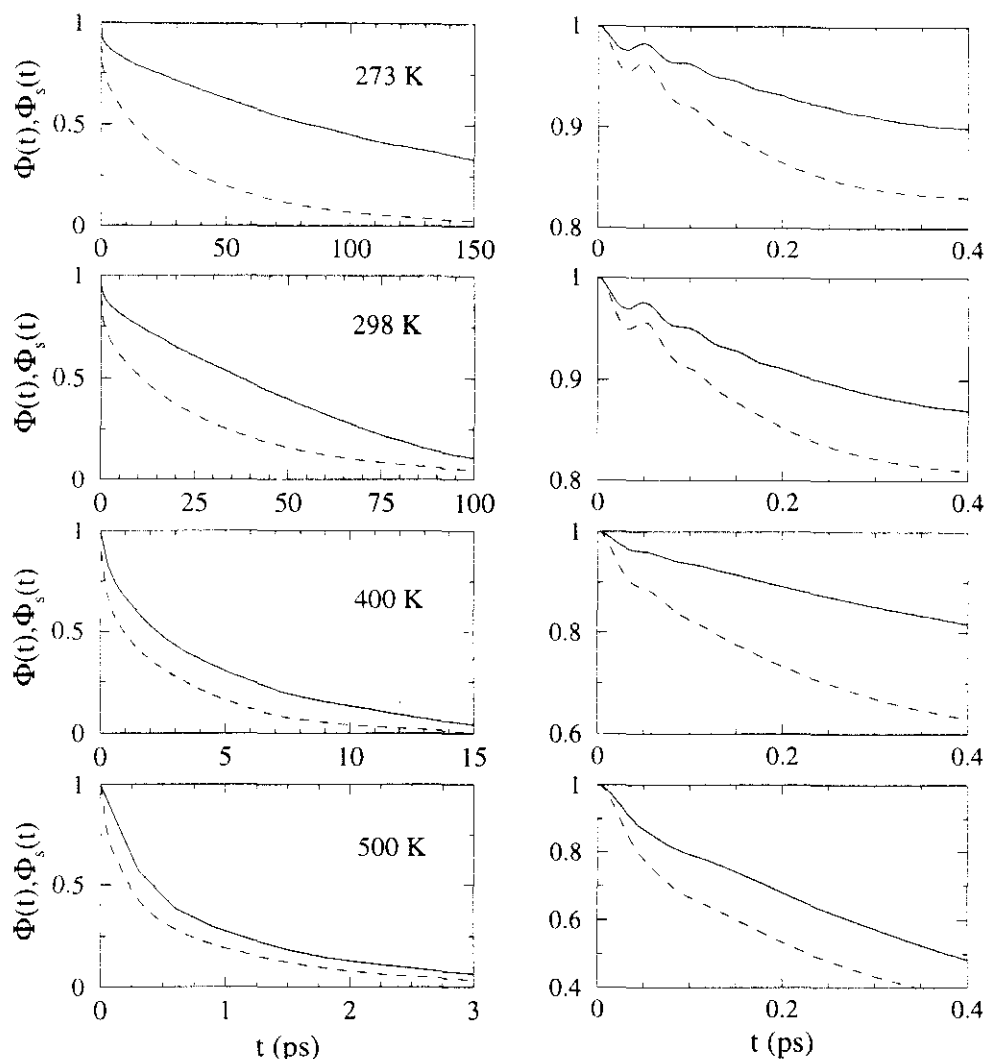
modelo empleado. De hecho, Höchtl y col. han demostrado que en el caso del agua la constante dieléctrica es extremadamente sensible al valor particular del ángulo HOH usado en el modelo, mientras que la fuerza del momento dipolar empleado tiene una influencia mucho menor [217]. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que  $\epsilon(0)$  también depende del ordenamiento de la muestra, al cual contribuyen factores electrostáticos y estéricos, por lo que la supresión de estas discrepancias exigiría no sólo un modelo más refinado en lo que se refiere a la representación de las interacciones culómbicas, sino también en lo que concierne a las fuerzas de dispersión, posiblemente incluyendo todos los hidrógenos del grupo etilo.

### 6.3.2 Funciones de correlación dipolar

La función de autocorrelación temporal del momento dipolar total y de los dipolos individuales se muestra en la figura 6.4, para cuatro temperaturas escogidas. A temperaturas altas, la función colectiva sigue de cerca la curva correspondiente a la reorientación individual, mientras que a medida que disminuye la temperatura los efectos cooperativos se hacen más importantes y las dos funciones se separan una de otra, siendo la relajación colectiva mucho más lenta. A continuación se estudian en detalle ambas funciones de correlación temporal, así como sus espectros.

#### Dinámica colectiva

A tiempos muy cortos,  $\Phi(t)$  presenta una caída inicial muy rápida y un comportamiento oscilatorio con un periodo de aproximadamente 0.05 ps. Este comportamiento también aparece en la función individual y está conectado con un movimiento muy rápido que también da lugar a las oscilaciones que se ven en la función de autocorrelación de las velocidades atómicas y se asocia, como ya se mostró, a los movimientos de libración de los átomos de hidrógeno del grupo OH que se encuentran formando un EH [156]. A medida que aumenta la temperatura, estas oscilaciones se difuminan, pues disminuye el número de EH y ganan importancia los movimientos de tipo difusivo frente a los vibracionales. Más allá de unos 0.5 ps,  $\Phi(t)$  puede ajustarse bien mediante una doble exponencial, al igual que para el metanol [216]. Por lo tanto, hemos ajustado el intervalo  $0.6 < t < 50$  ps, donde la precisión estadística de las curvas obtenidas es suficientemente buena como para obtener resultados fiables (véase la figura 6.2), a una suma de dos exponenciales. Los tiempos de relajación obtenidos a partir de ese ajuste,  $\tau_1^{\text{col}}$  y  $\tau_2^{\text{col}}$ , se dan en la tabla 6.1. Aunque existen grandes incertidumbres, como puede comprobarse comparando los tiempos obtenidos para las cuatro simulaciones realizadas a temperatura ambiente (B1-B4), los resultados de las dos simulaciones más largas concuerdan entre sí y con los resultados previos obtenidos con el método de Ewald [156].



**Figura 6.4:** Función de autocorrelación temporal del dipolo total (línea continua) e individual (línea a trazos) a cuatro temperaturas escogidas: (de arriba abajo) 273, 298, 400 y 500 K. Las figuras de la derecha muestran en detalle el comportamiento de estas funciones a tiempos cortos.

Experimentalmente, se ha encontrado que los alcoholes primarios presentan tres relajaciones en su espectro dieléctrico [169], aunque su origen físico todavía no ha podido determinarse con seguridad, existiendo diversas interpretaciones sobre el tipo de movimientos que da lugar a cada una de esas relajaciones [169, 205, 206, 219]. Esas tres regiones diferenciadas pueden describirse empleando tres distribuciones espectrales con sus correspondientes tiempos de relajación. A temperatura ambiente, Barthel y col. dan los siguientes tiempos de relajación: 163, 8.97 y 1.81 ps [169]. En cambio, Kindt y Schmuttenmaer dan un valor prácticamente idéntico para la relajación principal, la cual se asocia con movimientos colectivos de tipo cooperativo, pero obtienen tiempos mucho

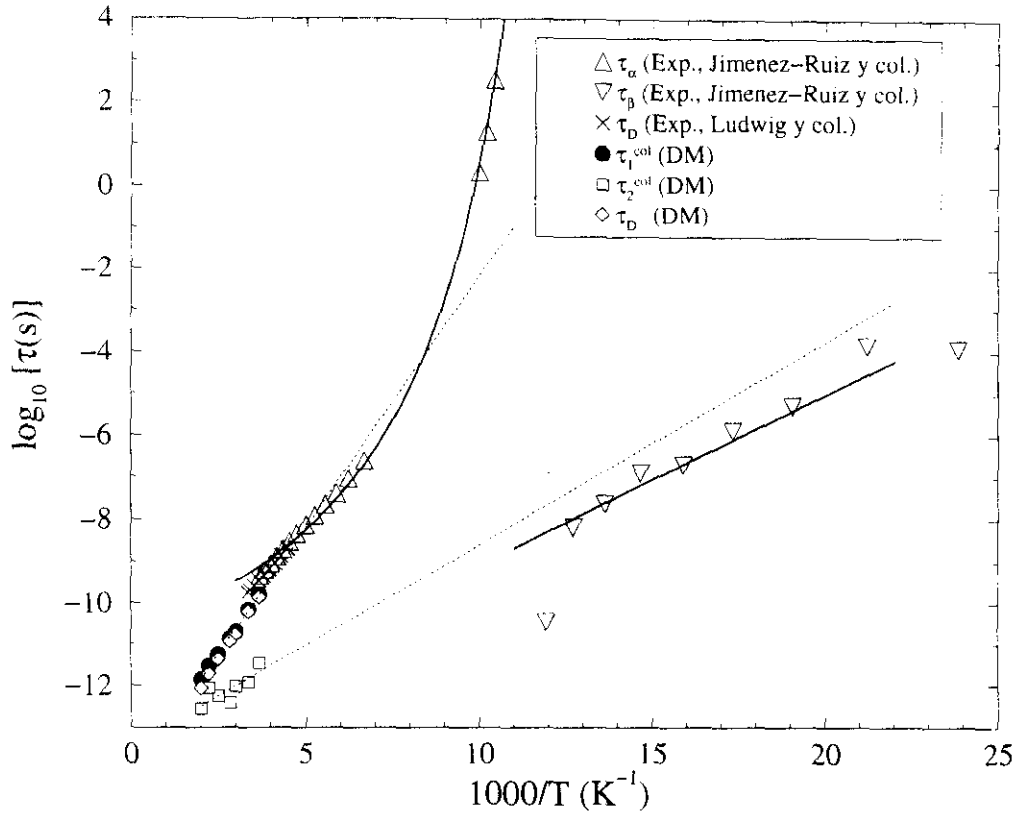
menores para el segundo y tercer procesos: 3.3 y 0.22 ps, respectivamente [209]. Esta discrepancia, atribuida por los autores del último estudio al rango espectral más limitado usado en trabajos anteriores, prueban las dificultades inherentes al análisis de los espectros de relajación dieléctrica. Asimismo, resulta muy arriesgado intentar explicar en detalle el origen microscópico de cada una de esas bandas espectrales empleando un conjunto de datos tan reducido. Estos aspectos se tratarán ampliamente más adelante.

En lo que se refiere a los datos de simulación, nuestros resultados proporcionan tiempos  $\tau_1^{\text{col}}$  bastante menores que los experimentales. Lo mismo ocurre en el caso del metanol [216], y como en el caso de la constante dieléctrica estática, la posible influencia de los efectos de polarización y las deficiencias del modelo simple aquí empleado pueden ser las causas de esas diferencias. Por lo que respecta al segundo proceso de relajación observado, resulta bastante difícil realizar una comparación clara entre simulación y experimento. Por un lado, el tiempo  $\tau_2^{\text{col}}$  evaluado a partir del ajuste de  $\Phi(t)$  sólo puede estimarse con mucha incertidumbre. Esto se debe a tres razones: la amplitud de esta señal es muy pequeña en comparación con la amplitud de la relajación principal; existe más de una componente espectral, como se mostrará después; y el cálculo de  $\Phi(t)$  ya viene afectado por grandes barras de error, como se discutió antes. Por otro lado, están las propias discrepancias existentes entre los datos experimentales. Así,  $\tau_2^{\text{col}}$  a 298 K es próximo al tiempo de relajación encontrado por Barthel y col. para su tercer proceso [169], lo que indicaría que existe un proceso intermedio que no vemos en la simulación al encontrarse enmascarado por el ruido estadístico de nuestros datos, que impide cualquier intento de análisis más detallado incluyendo relajaciones adicionales. Sin embargo, a partir de los datos de Kindt y Schmuttenmaer [209], podría argüirse que  $\tau_2^{\text{col}}$  corresponde al segundo proceso identificado por estos autores, el cual sería más rápido en el modelo que en el etanol real, al igual que ocurre con la relajación principal, mientras que la tercera relajación que ellos observan experimentalmente correspondería, en la simulación, a la rápida caída inicial de  $\Phi(t)$ , la cual tiene lugar en tiempos del mismo orden que el dado por dichos autores para esa tercera relajación.

La relación entre los tiempos de relajación simulados y experimentales, así como el posible origen de los procesos observados se discutirán con mayor detalle después, una vez que se hayan presentado también los resultados obtenidos para las reorientaciones individuales.

La dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación se muestra en la figura 6.5. En esa figura también se muestran mediante líneas de puntos los dos ajustes de los tiempos de correlación,  $\tau_1^{\text{col}}(T)$  y  $\tau_2^{\text{col}}(T)$ , a una ley de Arrhenius. Aunque es necesario tener en cuenta el intervalo limitado de temperaturas que se ha explorado, los errores estadísticos implicados y las discrepancias entre simulación y experimento ya comentadas, resulta atractivo extrapolar esos tiempos a temperaturas menores y





**Figura 6.5:** Tiempos de relajación dieléctrica. Los triángulos (normales e invertidos) corresponden a los tiempos de relajación experimentales obtenidos para los procesos  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente, por Jiménez-Ruiz y col. y las líneas continuas representan el ajuste a esos datos [197]. Las cruces muestran los tiempos de relajación de Debye obtenidos en la región del líquido [179, 220]. Los círculos y los cuadrados corresponden, respectivamente, a los tiempos  $\tau_1^{\text{col}}$  y  $\tau_2^{\text{col}}$  obtenidos en el ajuste de  $\Phi(t)$ , y las líneas punteadas muestran el resultado de los ajustes de esos tiempos a una ley de Arrhenius. Finalmente, los diamantes representan los tiempos de relajación de Debye, obtenidos integrando entre 0 e  $\infty$  la función  $\Phi(t)$  (ver texto).

comprobar que el primero parece encontrarse en el origen de la relajación primaria o  $\alpha$  observada en el líquido superenfriado, mientras que  $\tau_2^{\text{col}}$  parece estar relacionado con la relajación secundaria. La energía de activación obtenida para el primer proceso es de unos 23 kJ/mol, esto es, unos 5.5 kJ/mol mayor que la determinada a partir de medidas dieléctricas [200]. El líquido simulado muestra, por tanto, una dinámica que es más rápida y “dura” que la del líquido real. Este hecho se debe, probablemente, al modelo usado para representar las interacciones intermoleculares, que lleva a una intensificación excesiva de las correlaciones entre partículas a distancias cortas.

Los tiempos de relajación obtenidos en la aproximación de Debye,  $\tau_D$ , calculados integrando  $\Phi(t)$  entre 0 e  $\infty$  y empleando los datos del ajuste para calcular la contribución de la función a la integral para  $t > 10$  ps, también se muestran en la figura 6.5. Estos

tiempos y su variación con la temperatura concuerdan, de forma incluso semicuantitativa, con los datos experimentales [179, 220], como resulta patente en dicha figura. Este hecho prueba que, a pesar de su simplicidad, la dependencia con la temperatura de la relajación primaria es razonablemente bien reproducida por el modelo aquí empleado y legitima la relación establecida, basándonos en la extrapolación de  $\tau_1^{\text{col}}$  a bajas temperaturas, entre este proceso y la relajación  $\alpha$  del líquido superenfriado.

Por lo que respecta al segundo proceso, el primer inconveniente que se plantea a la hora de analizarlo, es la mayor incertidumbre con la que se obtiene  $\tau_2^{\text{col}}$ . Las razones de esto ya se comentaron antes y el resultado puede apreciarse claramente en la figura 6.5, observando la dispersión que muestran esos tiempos de relajación. Por lo tanto, la exactitud de los parámetros derivados del ajuste de estos datos a una ley de Arrhenius es necesariamente pobre. Manteniendo esa reserva en mente, sí que es interesante apuntar la coincidencia entre los tiempos extrapolados a temperaturas donde el experimento muestra claramente picos  $\beta$  y los realmente medidos. Resulta casi imposible extender las medidas experimentales hasta las temperaturas investigadas aquí mediante simulación, pues la posición del pico  $\beta$  sólo puede determinarse claramente cuando se encuentra bien separada de la relajación principal, es decir, básicamente por debajo de  $T_g$  [197]. Aunque esta limitación nos impide establecer una conclusión firme, la coincidencia reseñada sugiere que los movimientos que dan lugar a una señal de relajación dieléctrica por debajo de  $T_g$  (en el vidrio) corresponden a aquellos que tienen escalas comparables a  $\tau_2^{\text{col}}$  en la región del líquido.

### Dinámica individual

La función de autocorrelación temporal correspondiente a los dipolos individuales,  $\Phi_s(t) = \langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(t) \rangle / \mu^2$ , se ha estudiado del mismo modo que se hizo con la función colectiva,  $\Phi(t)$ . Como antes, la función presenta una caída inicial rápida y una simple exponencial no puede dar cuenta por sí sola de la forma de la curva, de modo que empleamos otra vez dos exponenciales para ajustar los datos en el mismo intervalo de tiempos que antes ( $0.6 < t < 50$  ps). El resultado obtenido para los tiempos de relajación individuales,  $\tau_1^{\text{ind}}$  y  $\tau_2^{\text{ind}}$ , se da en la tabla 6.1. En lo que concierne a la exactitud de estos valores, nos encontramos con las mismas dificultades que se expusieron antes para el caso de la relajación colectiva. Mientras que  $\tau_1^{\text{ind}}$  es razonablemente independiente del intervalo de tiempos elegido para realizar el ajuste,  $\tau_2^{\text{ind}}$  muestra cambios relativamente grandes dependiendo del rango elegido para ajustar la curva.

Como cabe esperar,  $\tau_1^{\text{col}} > \tau_1^{\text{ind}}$  para todas las temperaturas investigadas, y la diferencia entre ambos tiempos se acrecienta al disminuir la temperatura (véase la figura 6.5). Este hecho, que concuerda con las observaciones experimentales, es el resultado del aumento del acoplamiento de las reorientaciones moleculares a los grados de libertad

colectivos a medida que desciende la temperatura, lo que lleva a que los tiempos correspondientes a los movimientos correlacionados sean mayores que los correspondientes a una molécula individual. Así, existen en el líquido superenfriado y el cristal plástico, a temperaturas muy próximas a  $T_g$ , movimientos que tienen lugar en la escala de picosegundos y nanosegundos [221], cuando los tiempos de la relajación principal (la del pico  $\alpha$ ) ya han alcanzado órdenes de magnitud macroscópicos. Esto implica que existen en estas fases rotaciones individuales que se encuentran mucho menos impedidas que otros movimientos de origen colectivo, los cuales probablemente requieren una reordenación concertada de un grupo grande de moléculas vecinas. En base a esto, uno espera que la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación individual,  $\tau_1^{\text{ind}}$ , sea más suave que la de su análogo colectivo, como de hecho ocurre.

Por lo que respecta a  $\tau_2^{\text{ind}}$ , tenemos que, por debajo de 400 K, los tiempos obtenidos en el ajuste son superiores a los correspondientes a la relajación colectiva. Esto nos llevó a intentar ajustar  $\Phi_s(t)$  mediante la suma de tres exponenciales en lugar de dos. Al hacerlo, encontramos que mientras que el tiempo de relajación correspondiente al proceso más lento no se ve afectado por el número de exponenciales ajustadas, el proceso correspondiente a  $\tau_2^{\text{ind}}$  se divide en dos: uno con un tiempo de relajación mayor que  $\tau_2^{\text{ind}}$  y otro con un tiempo de relajación menor, que también resulta inferior, aunque del mismo orden de magnitud, a  $\tau_2^{\text{col}}$ . Los tiempos así obtenidos se dan tras  $\tau_2^{\text{ind}}$  entre paréntesis en la tabla 6.1 y, curiosamente, resultan del mismo orden de magnitud que los tiempos obtenidos por Barthel y col. para el segundo y tercer procesos de relajación dieléctrica [169]. Por encima de 400 K no resulta posible ajustar  $\Phi_s(t)$  a una suma de tres exponenciales, y tampoco fue posible realizar ese ajuste para la función colectiva a ninguna de las temperaturas aquí exploradas. El hecho de que esto sólo pudiera hacerse para  $\Phi_s(t)$  y a las temperaturas más bajas se debe a dos razones: a) a medida que la temperatura disminuye se ensancha la escala de tiempos que separa las distintas relajaciones, facilitando su análisis separado, y b)  $\Phi_s(t)$  se obtiene en la simulación con una precisión estadística mucho mayor que la función colectiva, pues al promediar sobre todas las moléculas que componen el sistema el error se reduce en un factor  $N^{1/2}$ . En otras palabras, el acercamiento en las escalas temporales de los distintos procesos a medida que aumenta la temperatura, junto con el peso dominante del pico de menor frecuencia ( $\alpha$ ), hacen que la estimación de los parámetros correspondientes a cada una de las relajaciones sea un problema muy mal condicionado y resulte imposible obtener valores fiables para los tiempos menores dentro de este rango de temperaturas. Además, las diferencias ya comentadas entre los resultados de las referencias [169] y [209], indican que estas consideraciones son extensibles a los datos experimentales.

Además, otra complicación a añadir a esta situación, ya de por sí compleja, concierne a la naturaleza anisotrópica de las rotaciones moleculares. A una temperatura suficien-

temente alta, la función de correlación individual debe acercarse al límite dado por la ecuación [222]:

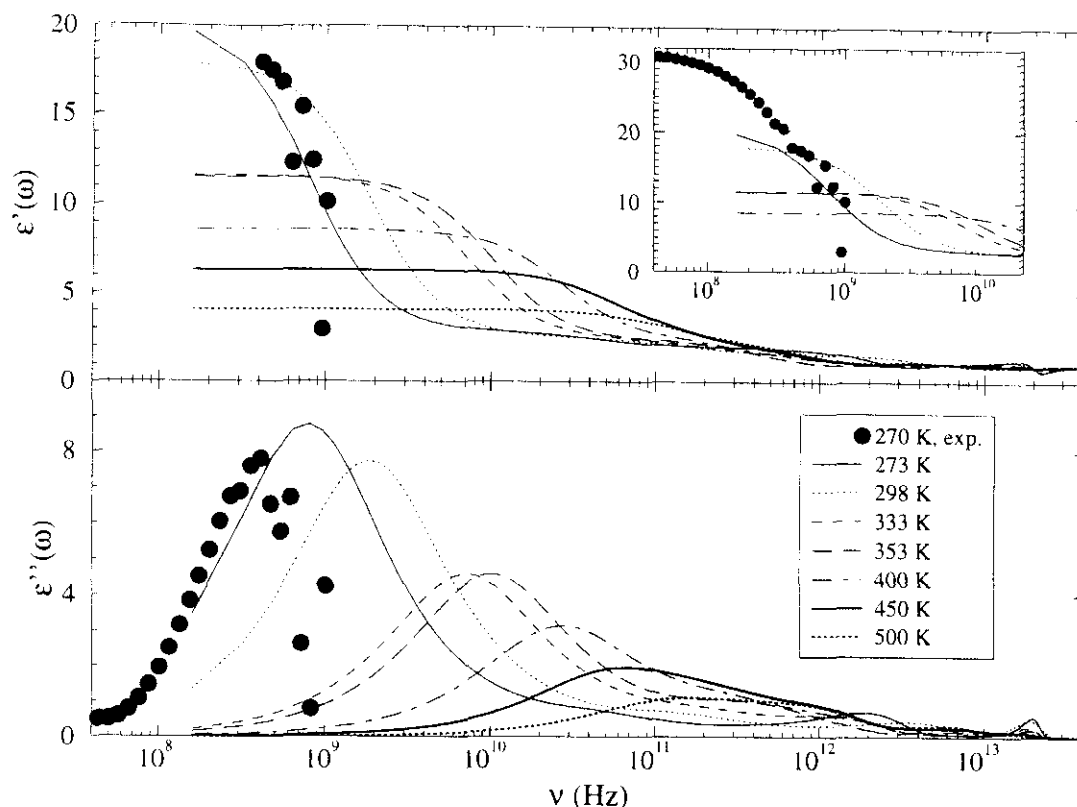
$$\Phi_s(t) \propto \exp \left[ - \left( \frac{k_B T}{I_1 B_1} + \frac{k_B T}{I_2 B_2} + \frac{k_B T}{I_3 B_3} \right) t \right], \quad (6.4)$$

donde  $I_i$  indica los momentos de inercia principales y  $B_i$  las constantes de fricción asociadas. Como la relación entre los valores extremos de los momentos de inercia principales de una molécula de etanol aislada puede llegar a ser igual a 4.2, cabe esperar encontrar en ese límite de alta temperatura un comportamiento no exponencial a causa de las reorientaciones moleculares anisotrópicas, haciendo inadecuada cualquier descripción de esos movimientos en términos de un único tiempo de relajación. Este aspecto se discutirá en el apartado 6.3.3, donde se analiza en detalle la geometría de las reorientaciones individuales, comparando los resultados de la simulación con los obtenidos mediante RMN.

### Espectro de relajación dieléctrica

La parte dispersiva,  $\epsilon'(\omega)$ , y disipativa,  $\epsilon''(\omega)$ , de la función dieléctrica se muestran en la figura 6.6. Estos espectros se han calculado en la forma indicada en la referencia [31], donde se describe como calcular la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia cuando se usa el método del campo de reacción, y empleando los tiempos de relajación ajustados antes para evaluar la parte de bajas frecuencias. En esa figura también se muestran las curvas experimentales obtenidas a 270 K [197], las cuales pueden compararse con los espectros obtenidos en la simulación a 273 K. La curva experimental para  $\epsilon'(\omega)$  toma valores considerablemente mayores que la calculada, como podía adivinarse a partir de los resultados dados para la constante dieléctrica estática,  $\epsilon(0)$ , pero el cambio de inflexión en la curva o el máximo en  $\epsilon''(\omega)$  son bastante bien reproducidos por la simulación. En esta figura puede verse también la dispersión que presentan los puntos experimentales a frecuencias cercanas a 1 GHz, lo que impide obtener datos para temperaturas mayores con ese mismo dispositivo experimental [197].

Pueden distinguirse, al menos, cuatro regímenes en estos espectros, que aparecen como señales de dispersión en  $\epsilon'(\omega)$  y como picos y hombros en  $\epsilon''(\omega)$ . Esta última función muestra un fuerte pico de baja frecuencia, un hombro y dos picos a frecuencias altas. Tomando como referencia el espectro a 273 K, podemos ver que exhibe un pico prominente centrado a unos  $8 \cdot 10^8$  Hz, seguido de un hombro claro alrededor de  $6 \cdot 10^{10}$  Hz, un segundo pico bien definido a una frecuencia de aproximadamente  $2 \cdot 10^{12}$  Hz, y, finalmente, un último pico estrecho a unos  $2 \cdot 10^{13}$  Hz. La información obtenida antes respecto a la dependencia temporal de  $\Phi(t)$  facilita ahora la asignación de estas características a rasgos específicos. Así, el pico de mayor frecuencia puede identificarse sin ambigüedades con la rápida oscilación vista en  $\Phi_s(t)$  y  $\Phi(t)$ . Su origen físico puede atribuirse entonces



**Figura 6.6:** Partes real (arriba) e imaginaria (abajo) de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia. Los círculos negros representan los datos experimentales obtenidos por Jiménez-Ruiz y col. a 270 K [197]. El recuadro interior muestra en detalle la parte real de esos datos.

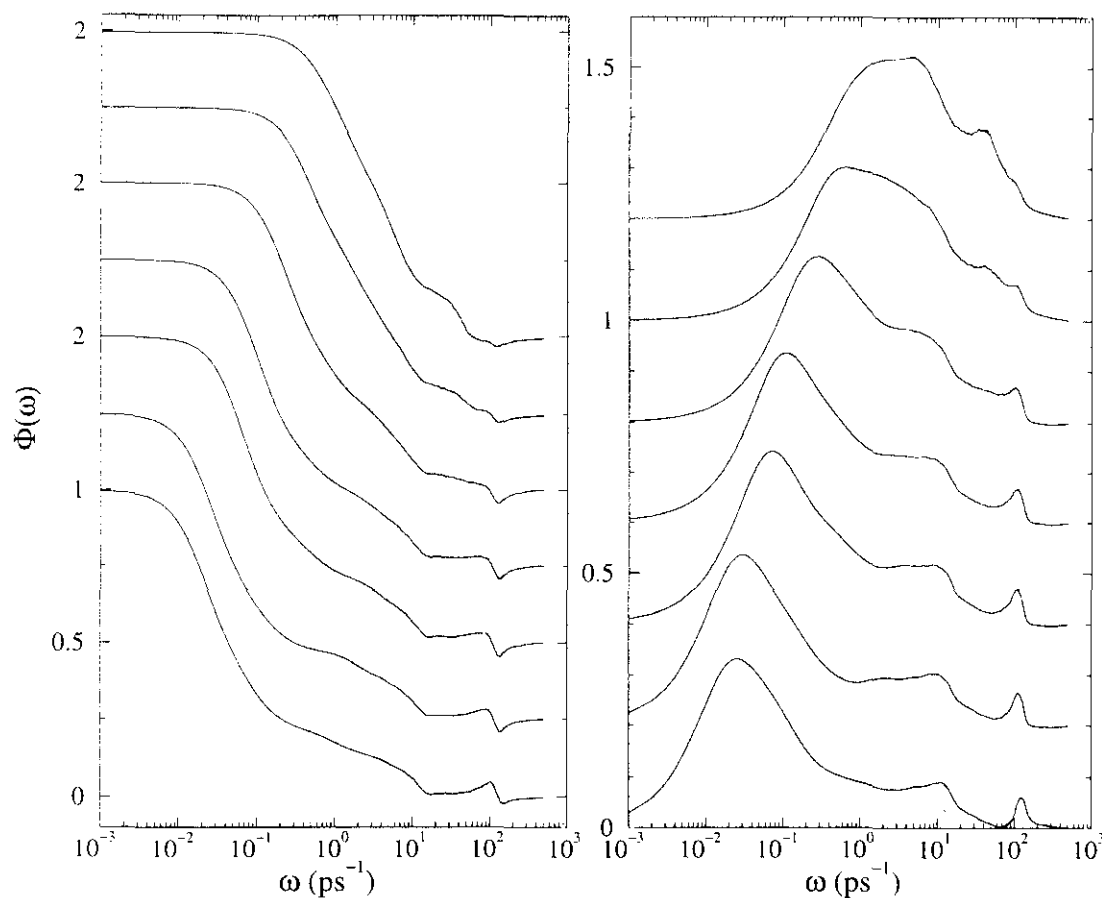
al movimiento libracional del grupo hidroxilo de las moléculas con enlaces de hidrógeno, y su forma estrecha nos indica el carácter localizado de dicho movimiento. El pico algo más ancho que aparece a frecuencias entre  $2 \cdot 10^{12}$  y  $10^{13}$  Hz muestra las características atribuidas normalmente a la relajación  $\beta$ . Su frecuencia muestra una dependencia con la temperatura más suave que la exhibida por el pico principal y, como se mostró en la figura 6.5, a temperaturas por debajo de  $T_g$  su posición coincidiría con la obtenida en los experimentos de relajación dieléctrica [197], al menos cualitativamente. La identificación del pico de menor frecuencia no reviste ninguna dificultad especial, pues muestra el comportamiento esperado para el pico de la relajación  $\alpha$  y también tiene una clara imagen temporal (la relajación principal obtenida en el ajuste biexponencial). Sin embargo, la asignación del hombro que aparece a una frecuencia unas dos décadas por encima de ese primer pico, es mucho más complicada. Este rasgo también aparece en el espectro experimental de muchas sustancias capaces de formar vidrios y, normalmente, recibe el nombre de “ala” de la relajación. A causa de su forma ancha y poco estructurada, no puede identificarse con ninguno de los rasgos definidos que aparecen en  $\Phi(t)$ , aunque su

presencia junto al pico  $\beta$  explica las dificultades encontradas a la hora de describir la función de autocorrelación temporal como una suma de exponenciales. Aún así, puede obtenerse algún indicio de su naturaleza a partir de la dependencia con la temperatura que muestra. Ésta es muy semejante a la exhibida por el pico  $\alpha$ , mientras que el pico  $\beta$  muestra una variación más suave y el pico de mayor frecuencia no muestra apenas cambios en su posición con la temperatura, lo que nos indica el carácter cooperativo de ese “ala”.

Las funciones dieléctricas se han analizado también empleando el procedimiento utilizado en el análisis de los datos experimentales, esto es, se han cogido los dos conjuntos de datos,  $\epsilon'(\omega)$  y  $\epsilon''(\omega)$ , en el rango de frecuencias que cubre el pico  $\alpha$  y el “ala” y se han ajustado a una función modelo construida con dos distribuciones de Cole-Davidson [197]. Este modelo es capaz de describir correctamente los datos y nos permite obtener los tiempos de relajación correspondientes al pico principal y al “ala”. Al hacerlo, se obtiene que la dependencia con la temperatura sigue en ambos casos un comportamiento tipo Arrhenius, con energías de activación de 19.7 y 19.4 kJ/mol, respectivamente. La principal diferencia entre ambas distribuciones concierne a los factores preexponenciales, que difieren en dos órdenes de magnitud. Como cabe esperar a las temperaturas exploradas, los exponentes de ambas distribuciones han alcanzado prácticamente el límite de Debye, mientras que la fuerza de la relajación,  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ , se comporta de manera muy diferente en los dos casos: la de la banda principal decrece linealmente con la temperatura, mientras que la del “ala” muestra pocos cambios.

### **Espectro en frecuencia de la función de autocorrelación de los dipolos individuales**

El espectro de la función de partícula única se ha obtenido como la transformada de Fourier-Laplace de  $\Phi_s(t)$  [31]. Estas funciones no son accesibles experimentalmente, pero pueden interpretarse como aquellas que describen la proyección de la dinámica del líquido en una molécula marcada. En la figura 6.7 se muestra el conjunto de curvas obtenido para las partes dispersiva y disipativa de las transformadas de  $\Phi_s(t)$  a las siete temperaturas aquí consideradas. La característica más remarcable que puede apreciarse en esta figura es la presencia de, al menos, cinco componentes espectrales que muestran dependencias dispares con la temperatura. La banda ancha de menor frecuencia y mayor intensidad que se ve a unos  $0.03 \text{ ps}^{-1}$  a 273 K, tiene una fuerte dependencia con la temperatura, y a medida que ésta se eleva se desplaza claramente hacia frecuencias mayores. Lo mismo ocurre con el “ala” que aparece a continuación y con el hombro que la sigue. Este “ala” se manifiesta en el espectro como una desviación respecto al comportamiento de la función de Cole-Davidson [68, 200] y, aunque es apenas visible por debajo del pico principal, puede verse claramente a unos  $0.4 \text{ ps}^{-1}$  a temperaturas intermedias ( $T \approx 350 \text{ K}$ ), estando



**Figura 6.7:** Partes real (izquierda) e imaginaria (derecha) del espectro de la función de autocorrelación temporal de los dipolos individuales. De abajo arriba las curvas corresponden a las siguientes temperaturas: 273, 298, 333, 353, 400, 450 y 500 K. Cada una de las curvas se ha desplazado 0.25 unidades a lo largo del eje  $y$  respecto a su inmediata predecesora para facilitar su visión.

seguida de un hombro que aparece a frecuencias cercanas a  $1 \text{ ps}^{-1}$  a 273 K y a unos  $2 \text{ ps}^{-1}$  a 353 K. En cambio, aquellos rasgos que hay a frecuencias mayores, como el pico estrecho que está a unos  $120 \text{ ps}^{-1}$ , el hombro que aparece a aproximadamente  $30 \text{ ps}^{-1}$  o el pico presente alrededor de  $10 \text{ ps}^{-1}$ , así como la intensidad de la región entre 2 y  $10 \text{ ps}^{-1}$ , tienen una variación con la temperatura poco pronunciada, experimentando solamente un pequeño ablandamiento de esos modos al calentarse el sistema, lo que lleva a que se mezclen con los de baja frecuencia a temperaturas suficientemente altas.

Este comportamiento parece indicar que existen dos zonas en el espectro de  $\Phi_s(t)$  relativamente bien separadas. La primera comprende la región del pico  $\alpha$ , junto con su borde más pronunciado (el “ala”), mientras que la segunda engloba aquellos rasgos que aparecen a frecuencias superiores a unos  $2 \text{ ps}^{-1}$ . La distinta dependencia con la temperatura que muestra cada una de estas zonas, nos induce a creer que los movimientos que tienen lugar a bajas frecuencias, esto es, aquellas que abarcan el primer pico, el “ala”

y su hombro, implican un fuerte acoplamiento con la viscosidad macroscópica, mientras que aquellos movimientos que presentan frecuencias características mayores son de una naturaleza más localizada.

### 6.3.3 Reorientaciones individuales

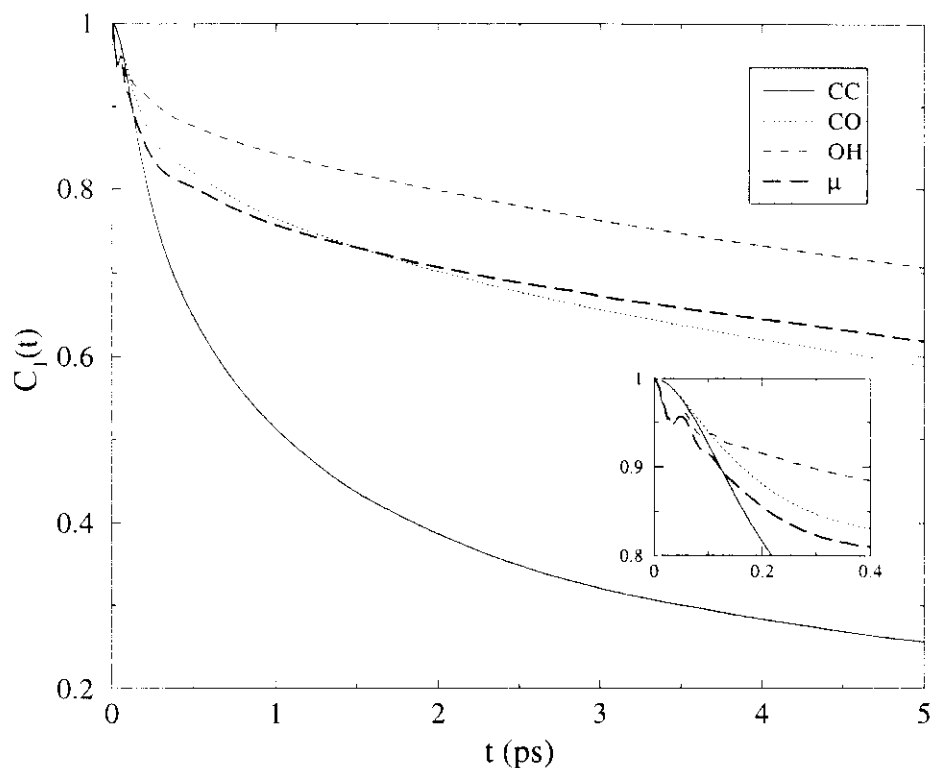
Para comprender mejor el origen de las diferentes relajaciones observadas en los espectros dieléctricos colectivo y de partícula única, así como para poder relacionar los resultados de la simulación con los obtenidos en diversos experimentos de RMN, hemos analizado en detalle el movimiento rotacional individual de las moléculas. Para ello, se ha evaluado la función de autocorrelación reorientacional para cada uno de los vectores intramoleculares que hay en el modelo sencillo aquí empleado, es decir, los vectores CC, CO y OH. En la figura 6.8 se muestra su comportamiento a temperatura ambiente, junto con el correspondiente a la reorientación del momento dipolar de la molécula. Como puede verse, el vector CC se reorienta mucho más rápido que los restantes, lo cual puede atribuirse a la movilidad adicional proporcionada por la torsión interna a lo largo del eje CO. Esta movilidad también favorecería la reorientación del vector OH, pero, en este caso, su rotación se ve impedida por la formación de enlaces de hidrógeno en su dirección, de modo que para que dicho vector pueda rotar, deben romperse esos EH. Esto hace que la reorientación del enlace OH sea la más lenta de la de los cuatro vectores aquí estudiados y presente las oscilaciones características que se ven a tiempos cortos, causadas por el movimiento libracional de los átomos de hidrógeno enlazados.

Ludwig y col. han obtenido los tiempos de correlación rotacional del grupo OH para el etanol líquido a varias temperaturas por medio de experimentos de RMN [179]. Los tiempos de relajación medidos con esta técnica son, en principio, equivalentes al tiempo obtenido integrando  $C_2^{\text{OH}}(t)$  entre 0 e  $\infty$ , donde  $C_2(t)$  viene dado por la ec. (2.84). Los tiempos así obtenidos se comparan con el experimento en la figura 6.9. En esa figura también se muestran los tiempos de correlación dieléctrica longitudinales o microscópicos,  $\tau_l$ , dados por los mismos autores. Éstos están relacionados con los tiempos de relajación de Debye o macroscópicos,  $\tau_D$ , que se mostraron antes (figura 6.5), a través de la siguiente ecuación [179]:

$$\tau_l = \left\{ \frac{2\varepsilon_\infty + 1}{2\varepsilon_0 + 1} \right\} \tau_D, \quad (6.5)$$

donde  $\varepsilon_0$  y  $\varepsilon_\infty$  son las constantes dieléctrica estática y de alta frecuencia, respectivamente.  $\tau_l$  corresponde al tiempo obtenido integrando entre 0 e infinito la función  $\Phi_s(t)$ , antes presentada. En la figura también se muestran los resultados obtenidos por Saiz y col. empleando las sumas de Ewald para tratar las interacciones de largo alcance [156], que como puede comprobarse, concuerdan muy bien con los nuestros y también se presentan los tiempos de correlación reorientacional evaluados en las simulaciones del capítulo an-

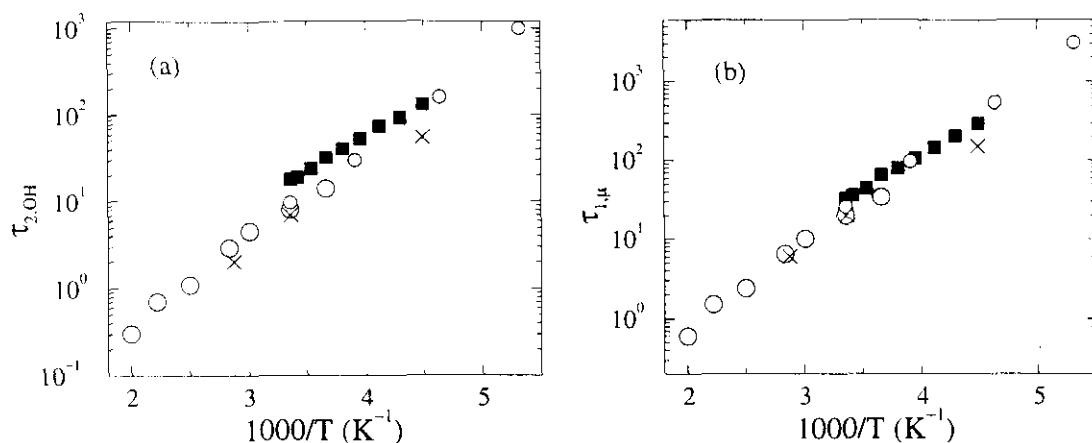




**Figura 6.8:** Funciones de autocorrelación reorientacional de los vectores intramoleculares, CC, CO, OH y  $\mu$  (ver leyenda), a 298 K. El recuadro interior muestra en detalle el comportamiento de estas funciones a tiempos cortos.

terior. Estos son ligeramente mayores que los tiempos dados en este capítulo, pero ello se debe únicamente a que las simulaciones previas se realizaron a una presión constante de 0.8 kbar, mientras que las actuales se han hecho a las densidades experimentales, que para el modelo OPLS corresponden a presiones que van desde 0.4 kbar a 273 K a 0.05 kbar a 500 K. Al igual que antes para la relajación colectiva, los tiempos de relajación experimentales son mayores que los calculados y las energías de activación, evaluadas a partir de ajustes de estos tiempos a una ley de Arrhenius, son nuevamente mayores en la simulación que en el experimento (19 y 20 kJ/mol para las reorientaciones de los vectores OH y  $\mu$ , respectivamente, en lugar de los valores de 15.0 y 16.2 kJ/mol dados por Ludwig y col. [179]). A pesar de esto, la simulación captura bastante bien la dependencia general con la temperatura de los movimientos de reorientación individuales, como resulta patente en la figura 6.9.

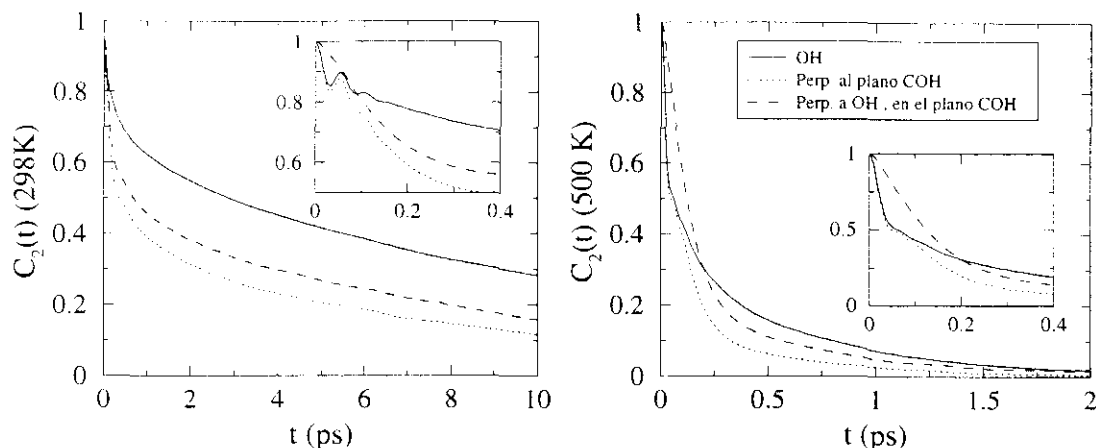
Los experimentos de RMN también han demostrado la gran anisotropía rotacional del etanol [210, 211, 212], que ya se discutió brevemente en uno de los apartados anteriores. Para comprobar su importancia en el modelo simulado, hemos calculado las funciones de correlación orientacional,  $C_2(t)$ , para el vector OH y para dos vectores perpendiculares



**Figura 6.9:** (a) Variación con la temperatura del tiempo de correlación rotacional del vector OH. Los cuadrados negros muestran los datos experimentales de Ludwig y col. [179] y las cruces los resultados obtenidos en simulaciones anteriores donde se usó el método de las sumas de Ewald [156]. Los círculos grandes corresponden a las simulaciones presentadas aquí, mientras que los círculos pequeños corresponden a las simulaciones del capítulo 5, realizadas a una presión algo mayor ( $P = 0.8$  kbar). (b) Tiempos de correlación dieléctrica longitudinales. Se emplean los mismos símbolos que antes.

a él: uno en el plano formado por los vectores CO y OH y otro perpendicular a dicho plano. Los resultados alcanzados para dos temperaturas muy distintas se muestran en la figura 6.10. El vector OH presenta la relajación más lenta, lo que puede entenderse teniendo en cuenta que los enlaces de hidrógeno se forman en su dirección, de modo que para que pueda ejecutar un movimiento rotacional o libracional amplio esos EH deben, necesariamente, romperse. En cambio, la molécula puede rotar alrededor del eje OH sin romper ningún EH, contribuyendo de ese modo a la relajación de los dos vectores perpendiculares, que depende entonces, principalmente, de factores estéricos. Resulta interesante señalar que las rápidas oscilaciones iniciales, asociadas con la presencia de un EH, aparecen en las curvas correspondientes al vector OH y al vector perpendicular al plano COH, pero no en la función de correlación del tercer vector situado en el plano COH, lo cual sugiere que se trata de rápidas oscilaciones del enlace OH alrededor del último vector, de modo que cambia la normal del plano, pero no la dirección del vector situado en él.

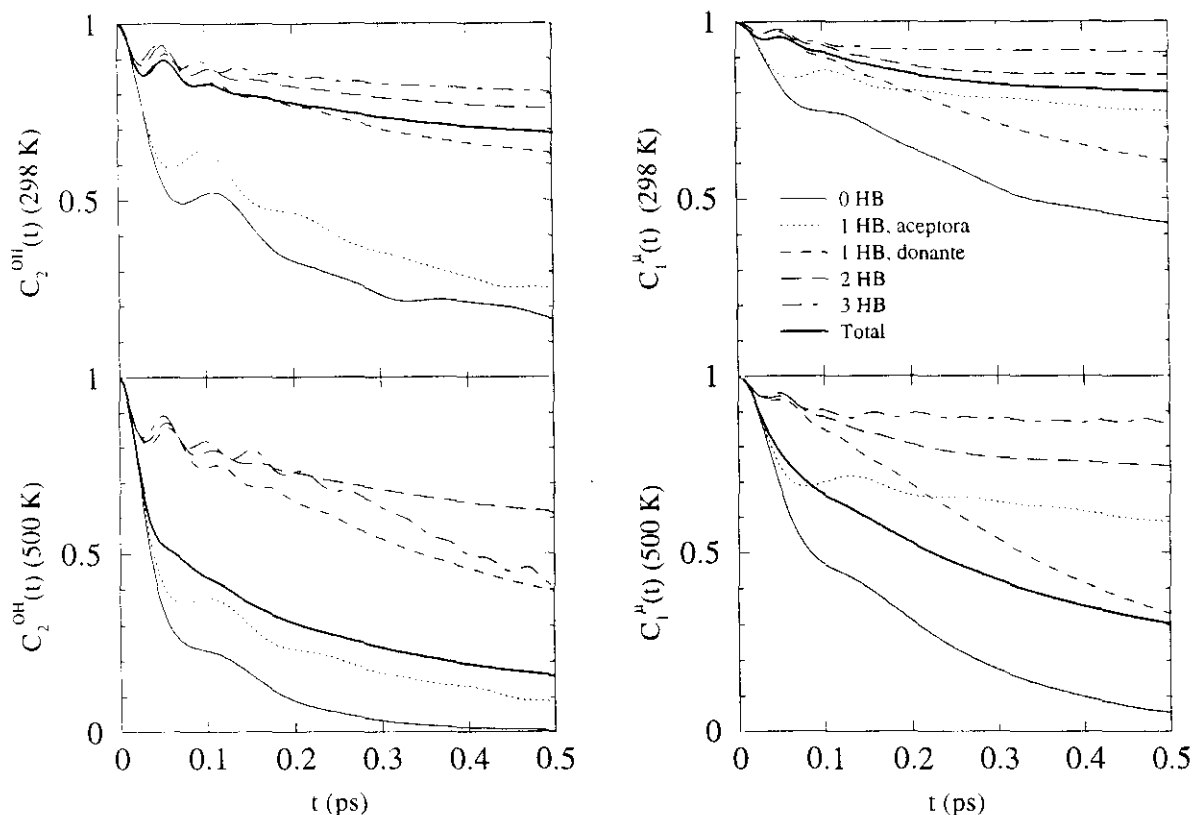
Ajustando los tiempos de correlación orientacional obtenidos para los tres vectores a una ley de Arrhenius, encontramos que la reorientación del vector OH tiene la mayor energía de activación, 19 kJ/mol, mientras que los otros dos vectores investigados presentan energías de activación muy similares,  $\approx 17$  kJ/mol. Aunque, otra vez, estos valores son mayores que los obtenidos mediante RMN, el hecho de que la reorientación del eje OH presente una energía de activación mayor que la correspondiente a la rotación alrededor de él y que esta última sea muy parecida para los dos vectores perpendicu-



**Figura 6.10:** Función de autocorrelación reorientacional,  $C_2(t)$ , para el vector OH (línea continua) y dos vectores perpendiculares a él: uno en el plano formado por los átomos de C, O e H (línea a trazos) y otro perpendicular a dicho plano (línea punteada), a 298 K (izquierda) y 500 K (derecha). Los recuadros interiores muestran en detalle la caída inicial de la función.

lares, concuerda perfectamente con el experimento [212]. Asimismo, la variación con la temperatura de los tiempos de relajación obtenidos muestra que la anisotropía rotacional disminuye al aumentar la temperatura, coincidiendo también con las observaciones experimentales [212]. Esto podría deberse a la disminución en el número de EH, de modo que a temperaturas altas sólo la geometría molecular sería responsable de la anisotropía rotacional a través de la ec. (6.4), mientras que a temperaturas bajas hay que tener en cuenta la suma de esos factores estéricos y del efecto de las restricciones al movimiento impuestas por los enlaces de hidrógeno.

La influencia de los últimos en la movilidad molecular se ha probado directamente recalculando alguna de las funciones de autocorrelación reorientacional antes presentadas, teniendo en cuenta, ahora, el estado particular de enlace de la molécula. Para ello, se determina en primer lugar para cada molécula cuantos EH tiene y, a continuación, se calcula la función de correlación durante un intervalo tan largo como el tiempo en que la molécula permanece en el mismo estado, es decir, mientras no rompe ni forma ningún EH nuevo. La existencia de un EH se determinó usando el criterio geométrico ya expuesto anteriormente (ver apartado 4.4.2), y los resultados obtenidos para la reorientación de los vectores OH y  $\mu$  a dos temperaturas distintas se dan en la figura 6.11. Como a las temperaturas aquí estudiadas los EH se rompen y reforman muy rápidamente, sólo es posible estudiar estas funciones durante periodos de tiempo cortos, lo que limita la precisión estadística con la que pueden calcularse estas curvas. Ésta depende, además, del número medio de moléculas que hay en cada uno de esos estados de enlace. Estos factores hacen que solamente sea posible interpretar cualitativamente las funciones pre-



**Figura 6.11:** (a) Dependencia con el número de enlaces de hidrógeno de la función  $C_2^{OH}(t)$  a 298 (arriba) y 500 K (abajo). La línea gruesa continua muestra el comportamiento de la función total, mientras que las líneas finas muestran las curvas correspondientes a cada uno de los posibles estados de enlace de una molécula (ver leyenda). (b) Lo mismo para la función  $C_1^H(t)$ .

sentadas en esta figura, no prestándose a un análisis cuantitativo más profundo. Aún así, es posible obtener una información interesante sobre la relación entre el grado de enlace de hidrógeno y la dinámica microscópica. Saiz y col. han publicado recientemente un análisis similar de los movimientos de reorientación en el líquido, obteniendo resultados análogos a los que se describen a continuación [223].

Como cabía esperar intuitivamente, las moléculas libres, es decir, aquellas que no tienen ningún EH, son las que presentan la reorientación más rápida. En lo que concierne al vector OH, aquellas moléculas que tienen un único EH y están actuando como aceptoras, también presentan una reorientación muy rápida y, de hecho, muy semejante a la de las moléculas libres. Este comportamiento se entiende fácilmente, ya que la formación de este tipo de EH no obstruye fuertemente el movimiento del enlace OH. En cambio, cuando la molécula actúa como donante en la formación del EH, el vector OH queda “fijado” y el comportamiento que exhibe es muy diferente, asemejándose ahora al que presentan las moléculas con dos o más enlaces de hidrógeno. Éstas muestran

las oscilaciones típicas causadas por la libración del hidrógeno hidroxílico y un decaimiento muy lento, que debe estar asociado a rotaciones del conjunto de la cadena o agregado de moléculas enlazadas entre sí. Posiblemente, sólo las cadenas o agregados más pequeños, donde la reorientación exige un menor volumen libre, contribuyen a esta relajación. Esto explica que a temperaturas altas, donde el tamaño de las cadenas es menor (recuérdese la figura 5.7), la reorientación de este tipo de moléculas sea significativamente más rápida que a 298 K. Hay que señalar que las curvas correspondientes a moléculas libres y moléculas con un solo EH aceptor también muestran oscilaciones a tiempos cortos, aunque en este caso éstas están más amortiguadas y tienen un periodo mayor ( $\approx 0.1$  ps), lo que indica el efecto de las moléculas vecinas, que aunque no están lo suficientemente cerca o en la orientación adecuada para formar un EH, sí que inducen un efecto parecido, aunque menos marcado.

El comportamiento del vector situado en la dirección del momento dipolar de la molécula es más complejo. Aunque las moléculas no enlazadas siguen mostrando una rápida relajación, las moléculas con un enlace aceptor ya no se reorientan tan velozmente, siendo la reorientación más rápida ahora para el caso de las moléculas con un enlace donante. En vista de los resultados obtenidos para el vector OH, esta reorientación ha de consistir, principalmente, en una rotación alrededor del enlace OH que origina un desplazamiento del carbono adyacente al grupo hidroxilo, el cual también posee una cierta carga electrostática en el modelo usado. Posiblemente, el grado de libertad torsional de la molécula facilita este movimiento. Sin embargo, no resulta fácil entender por qué la rápida rotación del vector OH en las moléculas con un solo enlace aceptor no da lugar a una rotación igualmente rápida del momento dipolar de la molécula.

En la figura 6.11 también se muestran las funciones de autocorrelación totales, que corresponden simplemente a la media ponderada sobre todos los estados moleculares posibles, donde el peso atribuido a cada uno de ellos es simplemente la fracción de moléculas que se encuentra en dicho estado. Así, a 298 K, cuando, en promedio, el 84% de las moléculas tienen dos o más EH, la función de autocorrelación reorientacional decae muy lentamente, exhibiendo un comportamiento cercano al de las moléculas “fijadas”. A 500 K, en cambio, tenemos que el 80% de las moléculas son monómeros o presentan un solo EH, de modo que la función total exhibe el comportamiento típico de las moléculas “móviles”.

La consecuencia más importante de estos resultados es que prueban la existencia de múltiples relajaciones y nos indican que una explicación cuantitativa de las propiedades dinámicas de los líquidos con enlace de hidrógeno requiere el desarrollo de modelos que tengan en cuenta el estado de enlace de la molécula, en la línea del sugerido por Bertolini y col. [224, 225].

## 6.4 Conclusiones

El principal inconveniente del potencial intermolecular empleado aquí es que subestima la constante dieléctrica estática y los tiempos de correlación dieléctricos o reorientacionales con respecto a los valores experimentales. Algunos de estos problemas ya se plantearon en el capítulo 4 y, como se vió entonces, su solución no resulta evidente, aunque parece claro que la dinámica rotacional excesivamente rápida que da el modelo OPLS se debe a una combinación de factores electrostáticos y estéricos que sólo puede solucionarse empleando modelos mucho más complejos. Sin embargo, como se muestra en el apéndice D, el uso de un modelo flexible que incluye todos los átomos, lo que permite redistribuir mejor las cargas y reproducir correctamente los momentos de inercia de la molécula, tampoco mejora los resultados del potencial OPLS. Por tanto, perfeccionar el modelo para que éste describa correctamente la dinámica rotacional no es una tarea trivial.

A pesar de esto, el potencial empleado es capaz de reproducir de forma cualitativa todas las observaciones experimentales, así como las tendencias generales que exhiben con la temperatura las diversas propiedades que se han estudiado a lo largo de este capítulo. De este modo, a temperatura ambiente, el espectro de relajación,  $\epsilon''(\omega)$ , muestra cuatro rasgos bien definidos (el pico  $\alpha$ , el “ala”, el pico  $\beta$  y la libración del hidrógeno), cuyos tiempos de relajación asociados concuerdan semicuantitativamente con las tres bandas principales descritas experimentalmente [169, 209].

El menor de esos tiempos de relajación es el parámetro mejor definido y su dependencia con la temperatura muestra la naturaleza colectiva del proceso al que se asocia, al exhibir una variación muy parecida a la de la viscosidad. En el rango de estados estudiado, la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación obtenidos sigue la ley de Arrhenius en todo el intervalo, como cabía esperar de antemano. Extrapolando ese mismo comportamiento a temperaturas bajas (cercasas e inferiores a la  $T_g$  calorimétrica), encontramos que la simulación reproduce las relajaciones primaria ( $\alpha$ ) y secundaria ( $\beta$ ) observadas experimentalmente [197], aunque sería necesario realizar simulaciones mucho más largas para confirmar la validez de esta extrapolación y poder determinar en qué punto la relajación  $\alpha$  se empieza a desviar del comportamiento de Arrhenius al acercarse a la transición vítrea. En el capítulo anterior ya se mostraron algunos signos de ese comportamiento divergente al estudiar el factor de estructura dinámico de partícula única o la función  $C_1^{\text{OH}}(t)$ , pero los grandes tiempos de relajación implicados [ $\tau_\alpha(T = 100\text{K}) > 1\text{ s}$ , como muestra la figura 6.5] hacen imposible estudiar mediante dinámica molecular la función dieléctrica en el líquido fuertemente superenfriado.

Por lo que respecta al origen microscópica de los procesos dinámicos que dan lu-

gar a las bandas de relajación con frecuencias situadas entre la del pico principal y las correspondientes a los procesos de naturaleza microscópica (el pico  $\beta$  y la libración de alta frecuencia), se encuentra que resulta difícil asignarlos a entidades microscópicas específicas, pues se hallan en un régimen intermedio entre el dominado por los movimientos estocásticos (rotaciones y traslaciones moleculares) y la región donde la dinámica del líquido a tiempos cortos (vibracional) se hace dominante. Por tanto, la aproximación más segura consiste en considerar que los tiempos de relajación que caracterizan esta región espectral son, simplemente, un medio de describir los datos, pues estos contienen diferentes contribuciones con tiempos de relajación muy similares.

Esto se ha comprobado estudiando en detalle la dinámica reorientacional individual de las moléculas. Los resultados obtenidos concuerdan de forma semicuantitativa con los datos de RMN y prueban que existen diferentes canales de relajación rotacional. Así, existen diversos tipos de rotaciones moleculares, que dependen de la geometría molecular (anisotropía rotacional) y del estado de enlace de hidrógeno de la molécula; de modo que los tiempos de relajación obtenidos a través de las medidas dieléctricas representan sólo una media sobre esas relajaciones distintas, siendo imposible atribuir cada uno de ellos a un único tipo de movimiento.

En resumen, la simulación por ordenador de un líquido molecular empleando una muestra de tamaño moderado es capaz de predecir las características más destacadas de la función dieléctrica. La principal limitación para poder estudiar el cruce al régimen por debajo de  $T_A$  está relacionada con la limitada exactitud con la que pueden evaluarse las funciones de correlación relevantes a temperaturas bajas, pero no con el tamaño del sistema. Esto sugiere que las interacciones relevantes que dan lugar a la dinámica vítrea están confinadas a una distancia de pocas decenas de angstroms. Finalmente, los resultados presentados aquí muestran que es necesario emplear un enfoque verdaderamente microscópico para poder entender el origen de las relajaciones que ocurren a frecuencias superiores a la del pico  $\alpha$  principal. Los movimientos que tienen lugar en ese rango de frecuencias deben considerarse como el fruto de la combinación de movimientos estocásticos (difusión rotacional y traslacional) y vibracionales, los cuales han de ser modelados en detalle para poder reproducir cuantitativamente los resultados obtenidos en el laboratorio.

## Capítulo 7

# Comparación de la estructura y dinámica de las fases condensadas

### 7.1 Introducción

En el capítulo 3 se presentaron los resultados experimentales obtenidos para las diversas fases condensadas del etanol y se destacó la extraordinaria semejanza, en lo que a las propiedades vítreas se refiere, entre el vidrio completamente desordenado y el vidrio orientacional. Y en los dos capítulos inmediatamente anteriores a éste se ha analizado en detalle la dinámica del líquido, el líquido superenfriado y el vidrio mediante simulaciones de dinámica molecular, relacionando los resultados obtenidos con las observaciones hechas en el laboratorio.

Sin embargo, aún no hemos analizado hasta que punto el modelo empleado en nuestras simulaciones es también capaz de reproducir las propiedades de la fase rotora y su vidrio. Éste es el objeto del presente capítulo. Aquí se estudiará en profundidad la estructura y dinámica del vidrio orientacional, relacionándolas con la del vidrio estructural y determinando sus analogías y diferencias. Además, también se presentarán los resultados obtenidos mediante simulación para el cristal monoclinico, que, al corresponder a un sistema completamente ordenado, pueden usarse como referencia para comprobar los efectos introducidos por el desorden posicional u orientacional.

El esquema de este capítulo es el siguiente. En la próxima sección se describirán los detalles de las distintas simulaciones realizadas, así como los diversos procedimientos seguidos para obtener cada una de las fases estudiadas. A continuación se presentan los resultados obtenidos, comparando las diversas fases entre sí y analizando hasta que punto la simulación reproduce la física real vista mediante espectroscopía de neutrones. Finalmente, en la última sección se resumen las conclusiones obtenidas y se propone una visión intuitiva sobre el proceso de vitrificación.



## 7.2 Detalles computacionales y obtención de las fases

En las simulaciones aquí descritas se han empleado básicamente las mismas condiciones ya expuestas en las secciones 4.3 y 5.2. La principal diferencia es que ahora se usó un paso de tiempo menor ( $\Delta t = 1.0$  fs) en las simulaciones del cristal monoclinico y de la fase rotora. Además, para el primero también se encontró que se producen derivas importantes en la temperatura que tienden a calentar el sistema, lo que hace necesario reescalar las velocidades atómicas cada cierto tiempo. Por este motivo se optó, en todos los casos, por reescalar las velocidades cada picosegundo.

Se ha utilizado en todas las simulaciones el modelo OPLS que, como ya se ha indicado, fue desarrollado por Jorgensen para reproducir la estructura y termodinámica del etanol líquido [155]. Aunque ya se vió en el capítulo 4 que los resultados de dicho modelo para el cristal estable también son razonables, es necesario comprobar, en primer lugar, la estabilidad del potencial cuando se aplica a las fases ordenadas. Para ello, hemos estudiado en qué rango de temperaturas se conserva la estructura correspondiente al cristal (monoclinico o cúbico) y hasta qué punto los parámetros de red que da el modelo coinciden con los valores experimentales. Los resultados obtenidos para cada tipo de fase se presentan a continuación, explicándose también el proceso seguido para producir cada una de ellas.

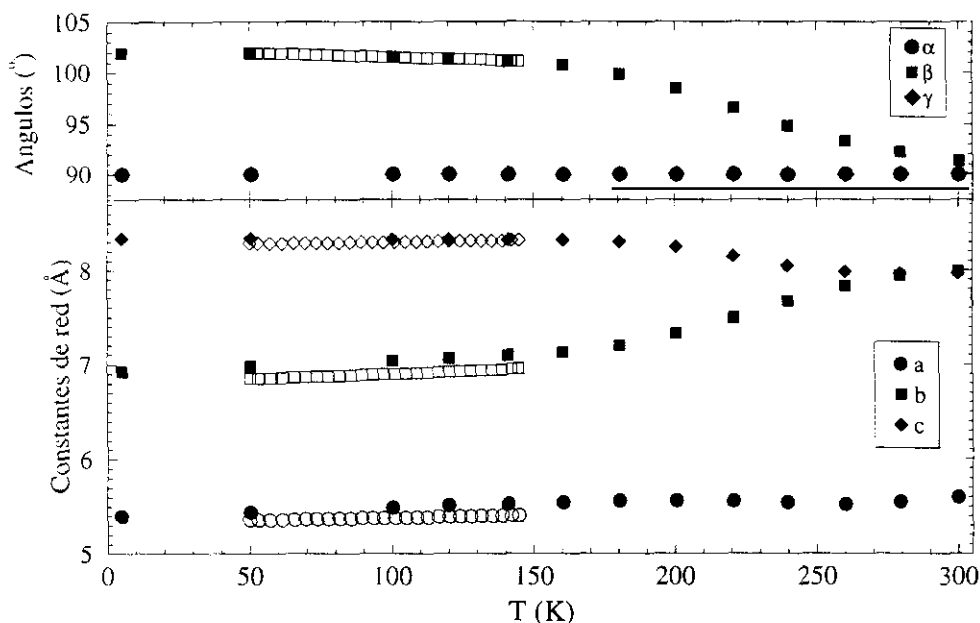
### 7.2.1 Cristal monoclinico

La configuración inicial se obtuvo utilizando las posiciones atómicas deducidas por Jönsson a partir del análisis de rayos X del cristal [108]. La caja de simulación es una supercelda formada por 4 celdas unidad en cada una de las direcciones de los ejes del cristal (**a**, **b** y **c**), de modo que contiene 64 celdas unidad y 256 moléculas, a cada una de las cuales se le asignó una velocidad aleatoria. Con la configuración así obtenida se realizó una simulación de 180 ps (100 ps de equilibrado y 80 de producción) a 5 K y, a continuación, se siguió un esquema de calentamiento, equilibrado y producción que llevó el sistema hasta 300 K a un ritmo medio de calentamiento de  $\approx 0.1$  K/ps y a una presión constante de aproximadamente 1 kbar\*. Por encima de 300 K empiezan a aparecer procesos difusivos y el cristal funde, transformándose en la fase líquida.

La variación con la temperatura de los parámetros de red de la celda unidad se muestra en la figura 7.1, donde también se presentan los valores obtenidos en el experimento de difracción de neutrones realizado en D1B (ver apartado 3.2.2). Como puede

---

\*Se realizaron simulaciones NPT con el algoritmo de Berendsen [46] para calentar el sistema y simulaciones NVE para el equilibrado y producción.



**Figura 7.1:** Variación con la temperatura de las constantes de la celda unidad del cristal monoclinico. Los símbolos negros corresponden a la simulación, mientras que los símbolos abiertos representan los resultados obtenidos mediante difracción de neutrones.

comprobarse, los resultados concuerdan bastante bien entre 50 y 150 K, mientras que por encima de esa temperatura, el cristal simulado se sobrecalienta sin fundir<sup>†</sup> debido al enorme ritmo de calentamiento empleado. A 80 K, las constantes de red obtenidas son  $a = 5.476 \text{ Å}$ ,  $b = 7.046 \text{ Å}$ ,  $c = 8.332 \text{ Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$  y  $\beta = 101.7^\circ$ . Los tres parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  son mayores que los obtenidos por Jönsson a 87 K<sup>‡</sup> y  $\beta$  es algo menor, lo que resulta en una densidad aproximadamente un 5% inferior a la experimental ( $0.974 \text{ g/cm}^3$  en lugar de  $1.025 \text{ g/cm}^3$ )<sup>§</sup>.

Aunque el cristal simulado no funde a la temperatura de fusión real por las razones antes aducidas, sí que se observa un claro cambio de comportamiento en la variación de los parámetros  $b$ ,  $c$  y  $\beta$ , que tiene lugar, precisamente, en torno a dicha temperatura. Así, entre 160 y 300 K se observa como disminuyen  $c$  y  $\beta$ , mientras que  $b$  aumenta, de modo que, antes de fundirse, la celda unidad monoclinica se transforma en una celda tetragonal con  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y  $a \neq b = c$ , lo que sugiere una transición de fase de desplazamiento [226]. Además, esta celda es la diagonal [110] de la celda b.c.c., indicándonos que la fase cúbica representa un estado intermedio entre el cristal y el

<sup>†</sup>La temperatura de fusión del cristal real es 159 K.

<sup>‡</sup>El error cometido es de un 2% para  $a$  y  $b$ , y de un 1% para  $c$ .

<sup>§</sup>Hay que tener en cuenta que la simulación se ha realizado a una presión de 1 kbar. A presión ambiente, el error en las constantes aumenta ligeramente y la densidad predicha es cerca de un 7% menor que la real.

líquido y justificando así por qué al hacer el recocido del líquido superenfriado entre 105 y 115 K se forma el cristal plástico y no el cristal monoclinico. Ése es el resultado de la ley empírica conocida como ley de los estados de Ostwald [227], que afirma que, bajo condiciones de fuerte superenfriamiento, un líquido no se transforma espontáneamente en la fase más estable, esto es, el cristal ordenado, sino que lo hace en el estado que tenga una estabilidad más próxima a la suya y le exija una reordenación menor.

El hecho de que esta transformación empiece a producirse a partir de unos 160 K, es decir, prácticamente a la misma temperatura a la que funde el cristal real, supone una fuerte indicación de que el modelo empleado recoge los procesos físicos principales que tienen lugar en el cristal. En este sentido, cabe recordar aquí los resultados obtenidos antes para el vidrio. Como se vió en la figura 5.13, al representar en función de la temperatura el desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas en el vidrio, se observa una desviación del comportamiento lineal a temperaturas próximas a la  $T_g$  real. Se trata, pues, de una situación muy parecida a la que se da en el cristal, lo que nos permite afirmar que las diferencias en las temperaturas de fusión o de transición vítrea, respecto a las obtenidas en el laboratorio, se deben únicamente a los enormes ritmos de calentamiento o enfriamiento usados en la simulación, pero no a la existencia de discrepancias fundamentales en los procesos microscópicos responsables de ese comportamiento. El potencial utilizado parece reproducir de forma muy fidedigna estos últimos.

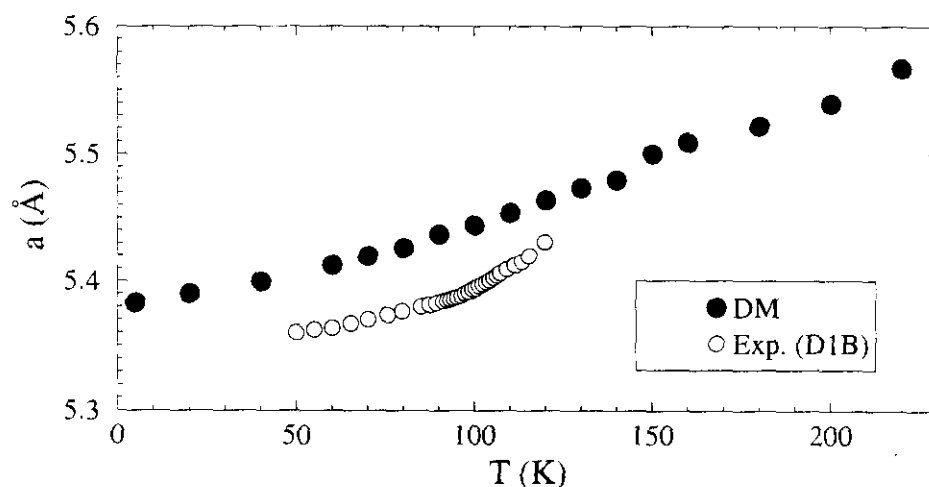
### 7.2.2 Cristal plástico / Vidrio orientacional

El conjunto de resultados experimentales obtenidos para esta fase nos indica que, aunque existe un cierto grado de correlación orientacional entre moléculas vecinas que se extiende como máximo hasta unos 8 Å [116], las moléculas se encuentran dispuestas en los nodos de la red cúbica con orientaciones prácticamente aleatorias (véase el capítulo 3). El punto de partida más simple para simular esta fase es, por lo tanto, colocar las moléculas en una red cúbica y darles orientaciones completamente al azar. Esto fue lo que hicimos inicialmente, empleando 250 moléculas que forman 125 celdas unidad cúbicas (5 en cada dirección). Sin embargo, al simular este sistema a temperaturas relativamente bajas (50–80 K), encontramos que es muy inestable y los centros de masas se desordenan rápidamente, formando una fase completamente amorfa, lo que permite concluir que el orden orientacional entre las moléculas próximas es fundamental para la estabilidad del cristal cúbico modelado. Para solventar este problema, se optó por imponer una ligadura armónica a los centros de masas de las moléculas, de modo que éstos se ven obligados a oscilar alrededor de los nodos de la red cúbica y ésta no puede deshacerse. Con estas condiciones realizamos una simulación a 300 K, lo que permite a las moléculas reorientarse rápidamente, y fuimos enfriando y comprimiendo el sistema

paulatinamente, al mismo tiempo que se relajaban progresivamente las ligaduras (disminuyendo la constante de fuerza de la ligadura armónica). De esta forma, las moléculas vecinas adoptan orientaciones favorables y se obtiene un sistema cúbico estable, como se muestra a continuación.

Con la configuración así alcanzada, se realizó una primera simulación (ya libre de cualquier ligadura) a 5 K y, a continuación, se siguió un proceso similar al utilizado con el cristal monoclinico para calentar el vidrio orientacional desde 5 K hasta 240 K, temperatura a la cual la fase cúbica fundió, transformándose en el líquido. Como antes, las simulaciones de calentamiento se realizaron en el colectivo NPT (aunque ahora sólo se permitió variar el volumen de la celda, no su forma), a una presión de  $\approx 1$  kbar y con  $dT/dt \approx 0.07$  K/ps.

En la figura 7.2 se muestra como varía con la temperatura el lado de la celda cúbica, comparándolo con los datos obtenidos en D1B [ver figura 3.11(b)]. Como puede comprobarse, los resultados de la simulación concuerdan muy bien con los experimentales (la diferencia a cualquier temperatura es menor de 1%). La mayor discrepancia entre ambos conjuntos de datos es que en el experimento se observa claramente el cambio de pendiente que se produce en  $T_g$ , mientras que en la simulación no se ve una transición clara. Nuevamente, este hecho se debe al elevado ritmo de calentamiento requerido por la simulación y a los tiempos de observación tan limitados de que disponemos (del orden de ps), lo que no deja tiempo material al sistema para relajarse completamente. Esta circunstancia también es la responsable de que el cristal plástico simulado funda por encima de 200 K, cuando experimentalmente se tiene que esta fase funde a 127 K, recrystalizando casi inmediatamente en la fase monoclinica [104].



**Figura 7.2:** Variación con la temperatura del lado de la celda unidad de la fase cúbica. Los círculos negros son para la simulación, mientras que los círculos blancos corresponden a los datos obtenidos mediante difracción de neutrones.

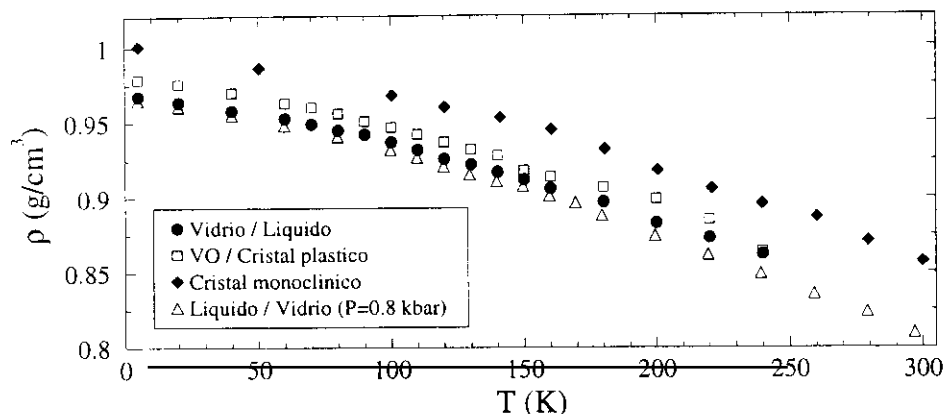
### 7.2.3 Líquido superenfriado / Vidrio

Con el objetivo de comparar en las mismas condiciones los resultados obtenidos para las distintas fases, volvimos a repetir un conjunto de simulaciones para el vidrio y el líquido superenfriado. Partiendo de la configuración vítrea a 5 K obtenida antes (ver capítulo 5), se calentó ésta a presión constante (1 kbar) siguiendo un procedimiento exactamente igual al utilizado para la fase cúbica.

La figura 7.3 presenta la variación de la densidad con la temperatura a medida que se calienta el vidrio. También se muestran los datos obtenidos en el “quenching” del líquido realizado a una presión ligeramente menor (véase la sección 5.2) y los correspondientes a la fase cúbica y al cristal ordenado. Las densidades obtenidas enfriando o calentando el sistema completamente desordenado son muy parecidas por debajo de 160 K (la pequeña diferencia que hay entre los dos conjuntos de datos se debe a sus distintas presiones), pero por encima de esa temperatura éstas se separan, lo que constituye una clara manifestación de los procesos de histéresis típicos de los vidrios. En este caso, al calentarlo tan rápidamente desde 5 K, el sistema se mantiene en un estado más “vítreo”, mientras que antes, al provenir del líquido a temperatura ambiente, presentaba una estructura más “fluida”. Como cabía esperar, la densidad del vidrio orientacional se encuentra entre la del vidrio estructural y la del cristal monoclinico, aunque bastante más próxima a la del primero, y ambas se hacen iguales a 240 K, temperatura a la que funde la fase cúbica en nuestra simulación. Puede observarse un cambio en la variación de la densidad con la temperatura a partir de unos 100 K para las dos fases. Aunque esa variación es muy suave y resulta imposible determinar exactamente una temperatura de transición vítrea a partir de estos datos, sí es posible, sin embargo, delimitar la zona de transformación como la comprendida entre 100 y 150 K, aproximadamente. Finalmente, la densidad del cristal ordenado muestra también un claro cambio de comportamiento entre 160 y 180 K, es decir, a la temperatura a la que comienza la transformación a la fase tetragonal que marca el inicio de su proceso de fundido.

### 7.2.4 Comparación de las fases

A partir de las configuraciones obtenidas de la forma descrita en los apartados anteriores, se realizaron tres simulaciones largas (820 ps) para cada una de las fases a 80, 160 y 180 K. La primera temperatura se encuentra por debajo de la  $T_g$  calorimétrica, de modo que en dicho estado podemos estudiar y comparar las propiedades de las dos fases vítreas (completamente desordenada y con orden posicional de largo alcance). La segunda corresponde, aproximadamente, a la temperatura a la que se vió que se produce la transición entre los regímenes ergódico y no ergódico cuando se observa el líquido en las escalas temporales de la simulación. Y a 180 K se comienzan a detectar procesos



**Figura 7.3:** Variación con la temperatura de la densidad de las tres fases estudiadas: cristal monoclinico (diamantes), vidrio orientacional (VO) – fase rotora (cuadrados blancos), y vidrio amorfo – líquido (círculos). También se muestran los datos obtenidos en la simulación de enfriamiento del líquido a 0.8 kbar (triángulos blancos).

difusivos en el cristal plástico que caen dentro de nuestra ventana temporal, de modo que a dicha temperatura comienza a observarse el paso a la fase completamente desordenada dentro de las escalas de tiempo accesibles mediante simulación. La mayoría de los resultados presentados a continuación se obtuvieron a partir de este conjunto de simulaciones.

Además, se realizó una segunda simulación para el cristal monoclinico a 80 K, pero empleando esta vez una celda mayor, obtenida repitiendo la caja original en la dirección del eje  $a$ , de modo que se tienen 512 moléculas en lugar de 256. Esto se hizo para poder calcular las funciones de distribución radial, que se presentan en la próxima sección, hasta distancias del mismo orden que las alcanzadas en los otros casos. De otro modo, la simetría monoclinica de la caja de simulación hace que la esfera mayor que puede contener, cuando se emplean 256 moléculas, tenga un radio de 10.5 Å.

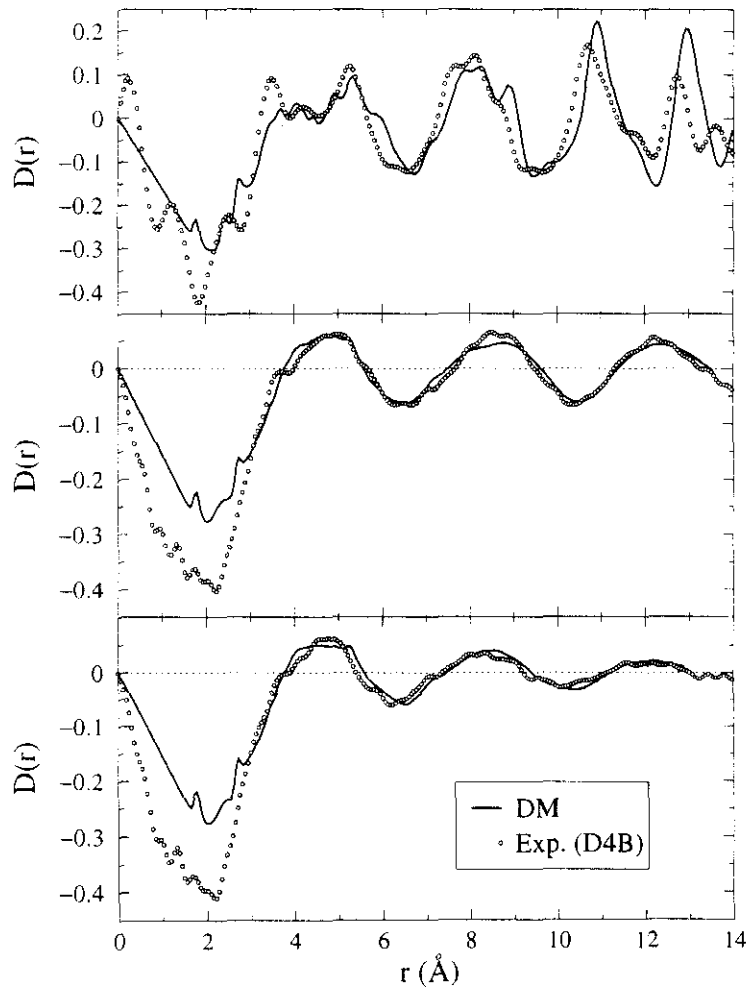
### 7.2.5 Influencia de la presión

Con el fin de explorar también la influencia de la presión en las propiedades de las tres fases (vidrio, vidrio orientacional y cristal) y comparar los resultados de la simulación con los obtenidos mediante dispersión de neutrones, se realizó también una nueva serie de simulaciones a 80 K, cubriendo un rango de presiones de 0 a 5 kbar. En esta serie, partiendo de las configuraciones obtenidas antes, cada una de las fases se comprimió o expandió, utilizando el algoritmo de acoplamiento a un baño de presión constante [46], hasta alcanzar el valor de  $P$  deseado y, a continuación, se equilibró la muestra durante 100 ps y se simuló durante otros 100 ps.

## 7.3 Resultados

### 7.3.1 Estructura

En la figura 7.4 se compara la función de correlación intermolecular,  $D_{\text{inter}}(r)$ , evaluada del modo descrito en el apartado 4.4.2, con la extraída de los experimentos de difracción de neutrones realizados en D4B, viéndose que existe un acuerdo razonable entre ambas para las tres fases. Aunque, como se mostró en el capítulo 4, la función de correlación radial total sólo nos da una idea del empaquetamiento global del sistema y no es muy sensible a la estructura local, la concordancia entre experimento y simulación para todas las fases constituye un nuevo argumento sobre la fiabilidad del potencial empleado.

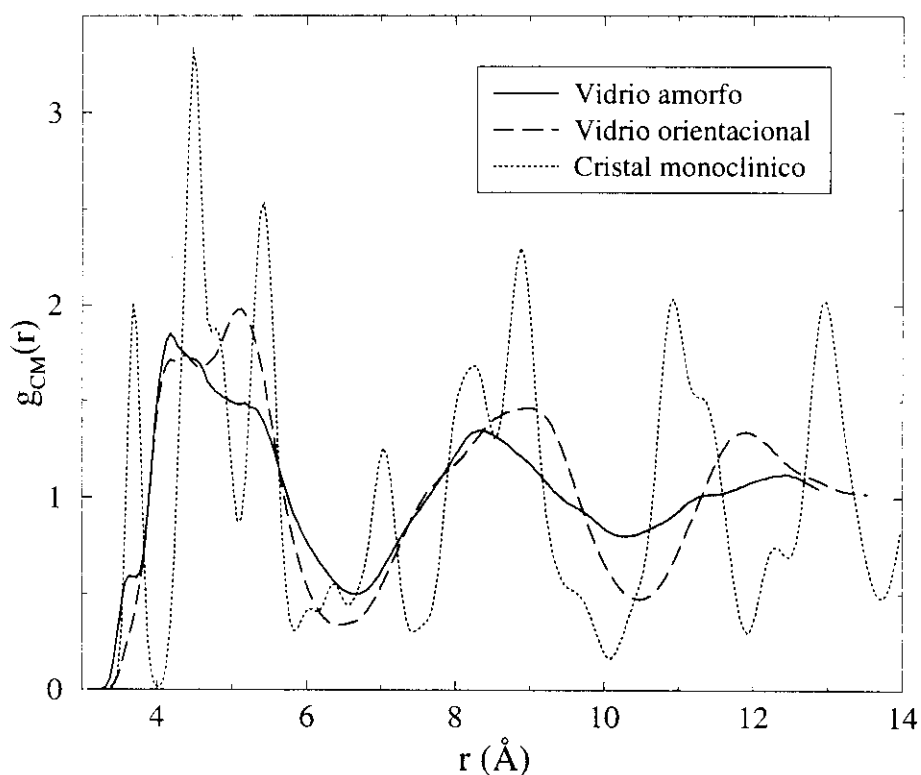


**Figura 7.4:** Comparación de la función  $D(r)$  intermolecular calculada a 80 K (línea continua) y la experimental (círculos) para las tres fases: cristal monoclinico (arriba), vidrio orientacional (centro) y vidrio estructural (abajo).

La mayor discrepancia se da en el caso del cristal monoclinico, donde, aunque la curva calculada reproduce bastante bien la forma de la función obtenida mediante difracción, se observa un claro desplazamiento de unos 0.2 Å hacia distancias mayores. Esto puede atribuirse a la menor densidad de la fase simulada respecto a la densidad real, como antes se comentó. Además, hay que señalar que las distancias intramoleculares que utiliza el modelo corresponden a las del líquido, existiendo diferencias relativamente importantes entre esos valores y los del cristal, donde incluso las dos moléculas que componen la unidad asimétrica presentan distancias y ángulos internos distintos una de otra [108].

En el caso del vidrio orientacional, la simulación reproduce bien la posición y amplitud de los máximos que se observan, los cuales, como se señaló en el apartado 3.2.2, indican la existencia de orden posicional de largo alcance en el cristal cúbico. La función correspondiente al vidrio completamente desordenado es muy parecida a la anterior a distancias cortas, pudiéndose apreciar después, de forma clara, cómo disminuye la altura de las oscilaciones respecto a la fase cúbica, apuntando así la pérdida progresiva de las correlaciones de largo alcance, lo que no ocurría en el caso anterior.

El ordenamiento de los centros de masas puede verse con más detalle en la figura 7.5, donde pueden apreciarse ciertas analogías y diferencias entre las tres fases.



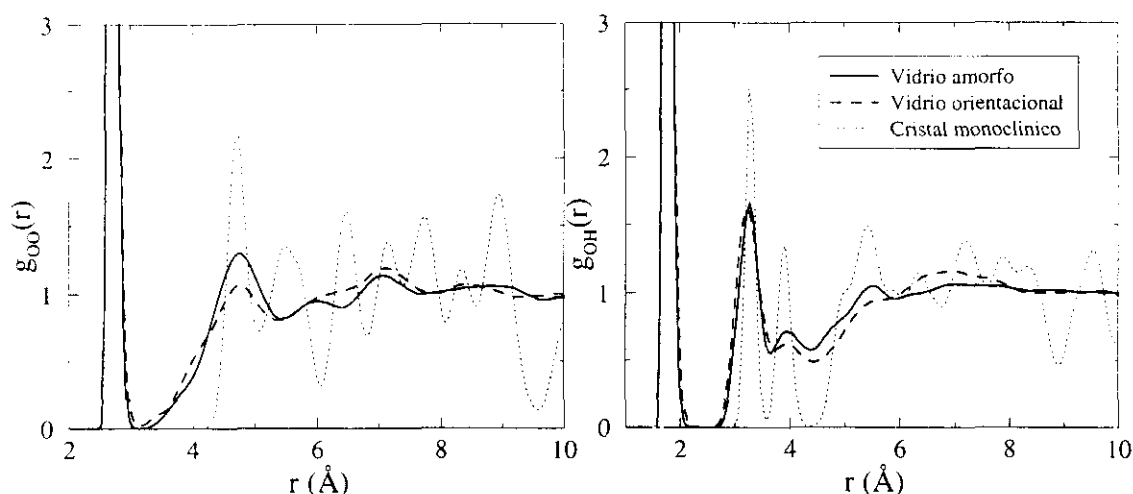
**Figura 7.5:** Comparación de las funciones de distribución radial de los centros de masas para las tres fases investigadas (ver leyenda).



En el cristal tenemos una sucesión de picos, causada por la existencia de orden posicional y orientacional a largo alcance. Entre esos picos, el primero y el segundo corresponden a distancias entre pares de moléculas que se encuentran unidas mediante un enlace de hidrógeno, aunque a las distancias correspondientes al segundo también comienza a haber contribuciones de moléculas próximas que se encuentran en la misma cadena o en cadenas paralelas (véase la figura 3.8). En las otras dos fases, la ausencia de orden orientacional se traduce en la desaparición de los picos estrechos, existiendo sólo varias bandas anchas. En el vidrio normal se aprecia un primer pico poco desarrollado a 3.6 Å, el cual aparece casi como un hombro de una amplia banda que se extiende entre 3.5 y 6.5 Å. Esta banda es asimétrica y presenta un máximo ligeramente por encima de 4 Å, seguido de un hombro a unos 5 Å. Después, hay una segunda banda cuyo máximo está entre 8 y 9 Å y se aprecia incluso una tercera banda, aunque ya muy amortiguada, en torno a 12 Å, indicando que las correlaciones posicionales no se extienden más allá de 14 ó 15 Å. En el vidrio orientacional, en cambio, no se observa el primer pico que se ve en el amorfo a 3.6 Å, posiblemente porque exigiría una distorsión demasiado grande de la celda cúbica. En cambio, sí que aparece, prácticamente en el mismo intervalo que para el vidrio estructural, una banda extensa donde se distinguen dos picos, que corresponden a las distancias  $\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right] a$  y  $[1 0 0]a$ , respectivamente. La posición del máximo de estos picos se encuentra, respecto a las distancias ideales calculadas a partir de la arista de la celda, desplazada casi 0.3 Å hacia distancias menores, posiblemente para favorecer la formación de enlaces de hidrógeno entre pares de moléculas, pues ésta constituye la disposición energéticamente más favorable para el dímero. A continuación aparece otra banda ancha que contiene las contribuciones de los pares de moléculas que se encuentran en la diagonal de una misma cara (la distancia ideal entre ellas a 80 K es 7.7 Å) y en las posiciones  $[0 0 0]$  y  $\left[\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$  (la distancia ideal sería 9.0 Å), y una tercera banda con el máximo cercano a los 12 Å, que contiene ya muy diversas contribuciones. Las diferencias entre la distribución de los centros de masas de las moléculas en una y otra fase son evidentes, especialmente para distancias mayores de 8 Å, donde la amortiguación de las oscilaciones en la curva correspondiente al vidrio respecto a la del vidrio orientacional atestigüa la pérdida del orden posicional de largo alcance en el primer caso y su conservación en el segundo.

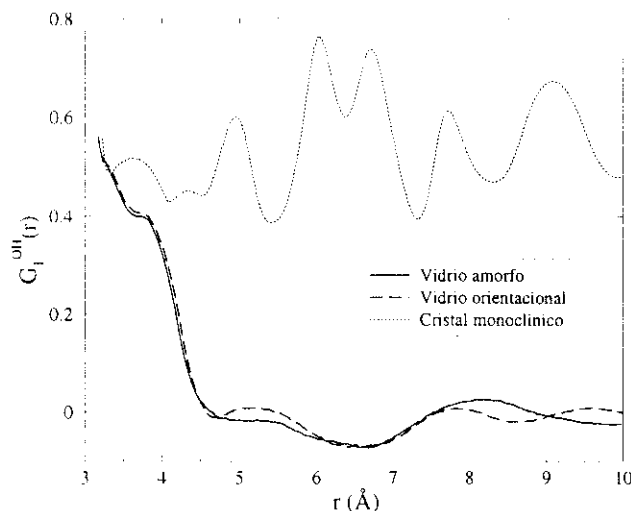
La organización molecular, sobre todo en lo que se refiere a la estructura local relacionada con la formación de enlaces de hidrógeno, se ve mejor en las funciones de distribución radial parciales,  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$ . Éstas se muestran para las tres fases en la figura 7.6.

El primer pico que aparece en estas funciones es prácticamente igual en las tres fases, tanto en su posición como en su altura y anchura. Sólo en el caso del vidrio orientacional su altura es ligeramente menor que para las otras dos fases. Este primer



**Figura 7.6:** Comparación de las funciones de distribución radial parciales,  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$ , para las tres fases investigadas (ver leyenda).

pico corresponde a la distancia entre los átomos de oxígeno e hidrógeno de dos moléculas que se encuentran formando un enlace de hidrógeno (EH), de modo que su parecido se debe a que, a 80 K, prácticamente todas las moléculas se encuentran formando 2 EH en los tres casos, como se verá después. El segundo pico, en cambio, ya es mucho mayor para el cristal ordenado que para los dos vidrios, aunque sus posiciones continúan coincidiendo. Y para los siguientes picos que se observan ya no hay una correspondencia unívoca entre los máximos del cristal y los de las fases desordenadas, en una situación análoga a la que se da entre el agua y el hielo [228]. Las curvas del vidrio amorfo y del vidrio orientacional son bastante parecidas, aunque entre unos 4 y 6 Å parece existir un mayor grado de orden en la fase completamente desordenada y a la inversa entre aproximadamente 6 y 8 Å, donde las  $g(r)$  parciales del segundo son mayores que las del primero. El segundo máximo de  $g_{OO}(r)$  corresponde, en el cristal, a la distancia entre átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas que se encuentran en la misma cadena, pero separadas por otra molécula, y a moléculas pertenecientes a cadenas paralelas contiguas. Por lo tanto, la disminución en su altura para el caso de ambos vidrios puede entenderse en términos del desorden presente en éstos, al no formarse cadenas lineales tan largas como en el cristal ni ser éstas perfectamente paralelas. Además, la simetría cúbica del vidrio orientacional impone, posiblemente, restricciones adicionales al tipo de cadenas o agregados que pueden formarse, lo que explicaría la menor altura de su segundo pico en  $g_{OO}(r)$  o el tercero en  $g_{OH}(r)$ , respecto al vidrio estructural. El mayor orden del vidrio orientacional entre 6 y 8 Å concuerda con el extraído de los experimentos de difracción, donde también se encuentra que las correlaciones de tipo orientacional en la fase rotora y el vidrio orientacional no se extienden mucho más allá



**Figura 7.7:** Comparación de la función de correlación orientacional,  $G_1^{OH}(r)$ , para las tres fases investigadas (ver leyenda).

de unos 8 Å [116] se debe también, probablemente, al orden posicional que presenta éste, aunque resulta imposible detallar todos los pares que participan en la función a estas distancias e identificar el origen de las diferencias entre los dos vidrios. En líneas generales, estos resultados concuerdan con los extraído de los experimentos de difracción, donde también se encuentra que las correlaciones de tipo orientacional en la fase rotora y el vidrio orientacional no se extienden mucho más allá de unos 8 Å [116].

En la figura 7.7 puede estudiarse mejor el grado de orden orientacional de cada una de las fases. En ella se muestra la función  $G_1(r)$ , calculada mediante la ec. (5.1) y empleando el vector OH como vector de referencia intramolecular, para el cristal ordenado, el vidrio orientacional y el vidrio canónico.

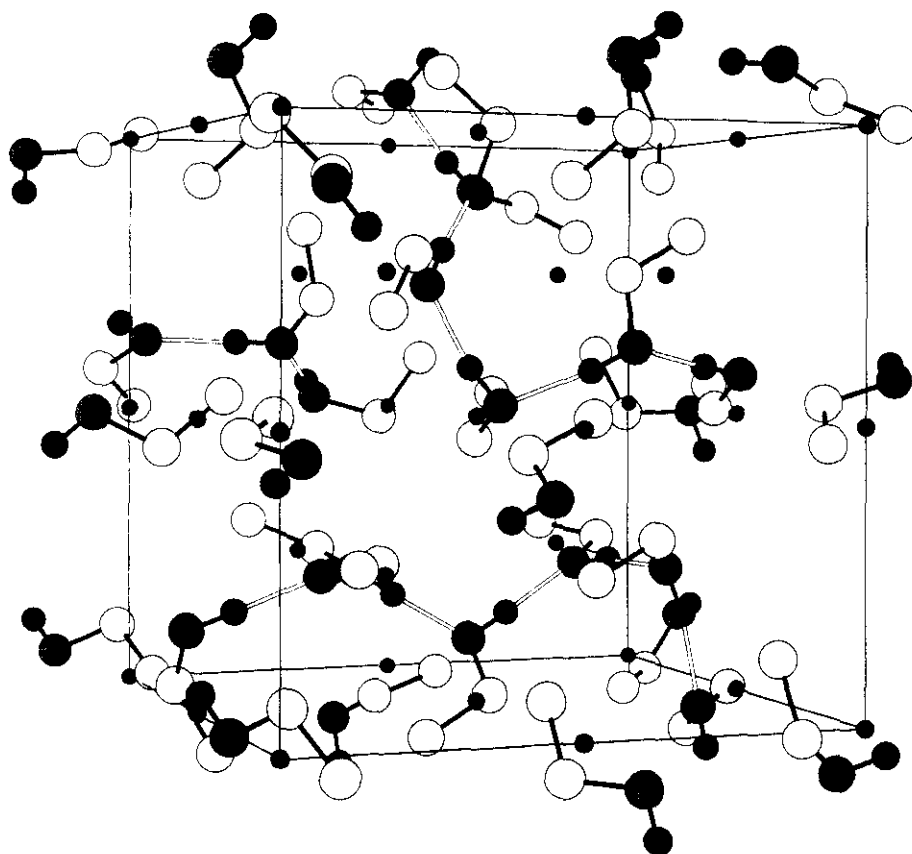
En este caso existen diferencias muy evidentes entre el comportamiento del cristal por un lado y el de los dos vidrios por otro. Sólo a distancias muy cortas ( $r < 3.5$  Å), los vidrios amorfo y orientacional presentan una correlación entre las orientaciones de moléculas vecinas comparable a la existente en el cristal. En este último, el orden de largo alcance se manifiesta de forma evidente en los picos que aparecen en todo el rango de distancias accesible y en el valor de la función, que no baja de 0.4. Sin embargo, en los dos vidrios esta función cae a cero rápidamente, de modo que las moléculas que no se encuentran unidas directamente entre sí mediante un EH tienen orientaciones prácticamente aleatorias, casi sin ninguna correlación entre ellas. Aunque es posible discernir ciertas oscilaciones en la función para  $r > 4.5$  Å, que se extienden hasta los 10 Å, su amplitud es muy pequeña en comparación con la referencia monoclinica, lo que explica que una distribución de moléculas con orientaciones completamente aleatorias reproduzca bien la función  $D(r)$  de la fase rotora para distancias mayores de 4 Å [114].

### 7.3.2 Enlaces de hidrógeno

Como se vió en el capítulo 5, los enlaces de hidrógeno juegan un papel muy relevante en la ralentización de la dinámica del líquido al enfriarlo, determinando en gran medida sus propiedades estructurales y dinámicas. Y los resultados presentados en la sección anterior indican que estos enlaces también existen en el caso del vidrio orientacional e influyen de manera decisiva en su estructura local. Por lo tanto, resulta fundamental estudiar su distribución y naturaleza para poder entender las propiedades de los dos vidrios. En la tabla 7.1 se muestra el número de enlaces de hidrógeno y la fracción de moléculas con 0, 1, 2 ó 3 EH para el vidrio amorfo (VA) y para el vidrio orientacional (VO), a varias temperaturas. En el caso del cristal monoclinico, cada molécula tiene 2 EH, actuando en uno como aceptora y en otro como donante, y sólo a 180 K se observa que alguno de los enlaces empieza a romperse, aunque muy esporádicamente, como indica el porcentaje tan insignificante de moléculas con 1 solo EH que se obtiene ( $< 0.04\%$ ). Los datos de la tabla sugieren que ambos vidrios comparten una red de enlaces de hidrógeno muy similar. La mayor parte de las moléculas tienen 2 EH y apenas existen monómeros en ninguna de las dos fases a estas temperaturas. El número medio de EH por molécula es ligeramente mayor en el caso de la fase completamente desordenada, aunque las diferencias son mínimas. Sí parece más significativo el hecho de que el vidrio orientacional presente un porcentaje bastante menor de moléculas con 2 EH y tenga, en cambio, un mayor número de moléculas con 1 ó 3 EH. Cabe presumir que esto es debido a las restricciones impuestas por el orden posicional de los centros de masas. Mientras que en el vidrio se formarían cadenas lineales largas y con pocas bifurcaciones, en el vidrio orientacional tendríamos una red de enlaces de hidrógeno más ramificada.

**Tabla 7.1:** Número de enlaces de hidrógeno por molécula y porcentaje de moléculas que se encuentran formando 0, 1, 2 ó 3 enlaces de hidrógeno para el vidrio amorfo o el líquido (VA) y el vidrio orientacional o el cristal plástico (VO) a 80, 160 y 180 K. Se han utilizado conjuntamente el criterio geométrico y el energético (ver apartado 4.4.2).

	$T = 80 \text{ K}$		$T = 160 \text{ K}$		$T = 180 \text{ K}$	
	VA	VO	VA	VO	VA	VO
$n_{\text{EH}}$	$> 1.999$	1.997	1.993	1.991	1.990	1.985
$f_0$	0.0	$< 10^{-4}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-1}$
$f_1$	2.8	8.5	3.2	5.2	2.3	4.9
$f_2$	94.4	83.2	93.7	89.8	95.7	90.6
$f_3$	2.8	8.3	3.1	5.0	2.0	4.5

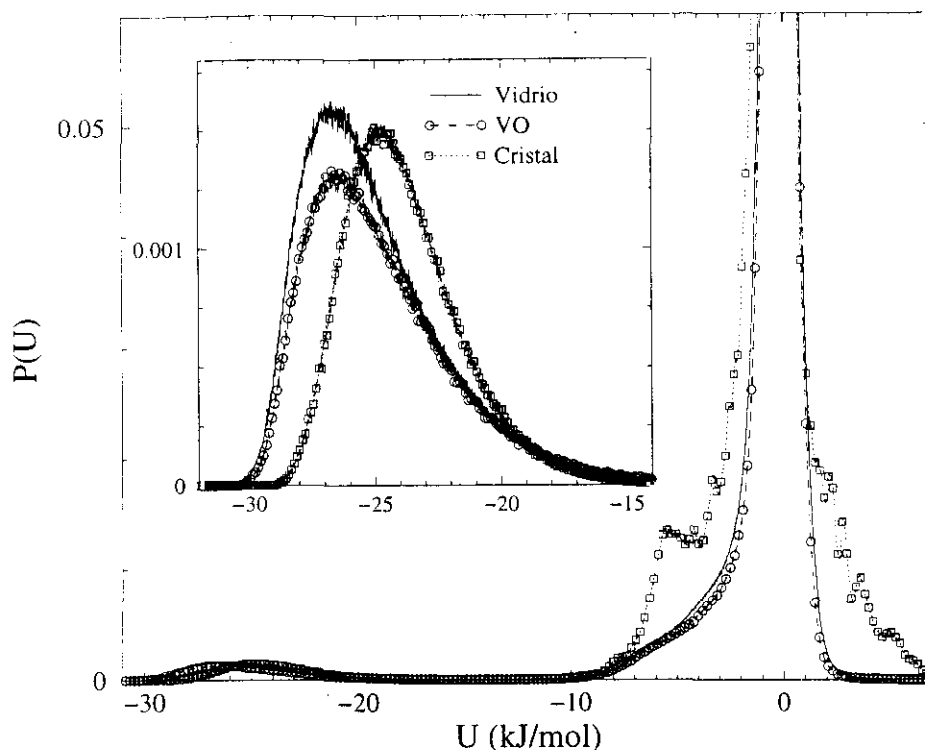


**Figura 7.8:** Representación de la disposición de las moléculas en el vidrio orientacional (b.c.c.). Las líneas grises muestran los enlaces de hidrógeno que se forman y los puntos negros indican la posición de los nodos de la red b.c.c.

Puede comprobarse la disposición de las moléculas en el vidrio orientacional y el tipo de enlaces de hidrógeno que se forman en esta fase en la figura 7.8, donde se muestra un subconjunto de 35 moléculas pertenecientes a 8 celdas unidad que se hallan en el centro de la caja de simulación cúbica.

Para determinar si la estructura de las tres fases afecta a la energía de los enlaces de hidrógeno que se forman (al limitar la separación mínima o máxima entre las moléculas o cambiar la distribución de conformeros), se ha calculado la distribución de las energías de interacción entre pares de moléculas, la cual se muestra en la figura 7.9.

Las distribuciones correspondientes a los vidrios canónico y orientacional son muy semejantes. Se observa un pico asimétrico cuyo máximo está en  $U = 0$  y una segunda banda que comienza en  $U = -30$  kJ/mol y se extiende hasta  $U \approx -15$  kJ/mol. Esta

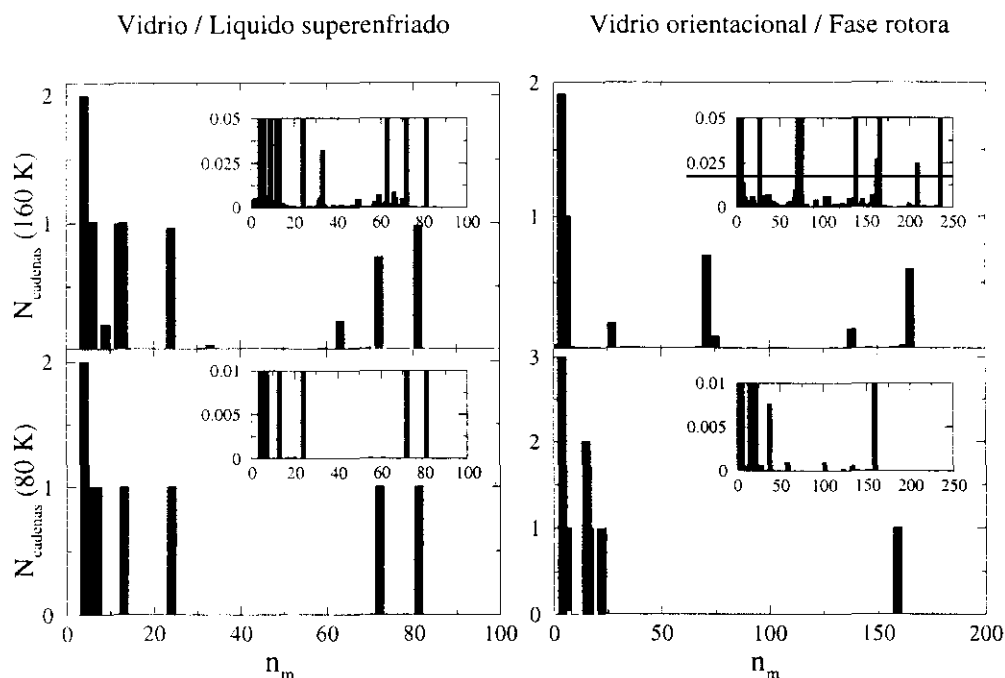


**Figura 7.9:** Distribución de pares de moléculas en función de la energía potencial de interacción entre ellas,  $P(U)$ , para las tres fases (ver leyenda) a 160 K. El recuadro interior muestra en detalle la banda relacionada con los pares de moléculas unidos por un enlace de hidrógeno.

banda contiene las contribuciones de aquellos pares de moléculas que se encuentran unidas por un enlace de hidrógeno, que constituye la configuración de mínima energía para el dímero, mientras que la mayor parte de los pares posibles contribuyen al primer pico, pues las moléculas se encuentran alejadas o presentan orientaciones poco favorables, de modo que su energía de interacción es cercana a cero. La banda correspondiente a los enlaces de hidrógeno es algo más pronunciada para el sistema completamente desordenado que para la fase cúbica y, además, se encuentra ligeramente desplazada hacia energías menores. Esto puede interpretarse como una consecuencia del desorden posicional del vidrio, que daría una mayor libertad al sistema para optimizar la geometría de los pares enlazados que se forman. Los datos obtenidos para el cristal monoclinico parecen confirmar esta hipótesis. En esta fase también se forman 2 EH por molécula, pero las distancias entre las moléculas enlazadas y su geometría no pueden variar, al venir dictadas por las necesidades de empaquetamiento del cristal. Así, por ej., cada EH está formado por una molécula que se encuentra en la conformación *trans* y otra que está en la forma *gauche* y la separación entre sus átomos y sus respectivas orientaciones están bien definidos [108]. Como se ve en la figura, esto se traduce en un desplazamiento de la banda relacionada con los enlaces de hidrógeno hacia energías mayores. Sin em-

bargo, esta pérdida se ve compensada por las interacciones entre pares de moléculas no directamente unidas entre sí por un EH, que dan una contribución mucho más elevada a energías entre -10 y 0 kJ/mol que para las dos fases sin orden orientacional de largo alcance. En particular, puede apreciarse que hay un máximo a aproximadamente -5.6 kJ/mol. Este pico está originado por las numerosas interacciones entre pares de moléculas que se encuentran próximas entre sí, en la misma cadena o en alguna de las cadenas adyacentes, y tienen orientaciones parecidas, de modo que sus dipolos se encuentran alineados paralelamente. Aunque también la contribución repulsiva es mayor en el cristal que en los dos vidrios, estas interacciones contrarrestan sobradamente esa energía repulsiva y la disposición menos favorable de los EH, de modo que la energía interna del cristal monoclinico a 80 K es  $U = -49.6$  kJ/mol, mientras que para el vidrio normal  $U = -47.5$  kJ/mol. Se obtiene, por lo tanto, un resultado congruente con el hecho de que el cristal es la fase estable a bajas temperaturas. Para el vidrio orientacional, en cambio,  $U = -46.9$  kJ/mol, cercano al valor encontrado para el vidrio normal, pero algo mayor que en éste. Asumiendo que la entropía del vidrio es mayor que la del vidrio orientacional, eso significaría que, con nuestro modelo, este último es menos estable que la fase completamente desordenada. Sin embargo, sin conocer la verdadera entropía correspondiente a los dos vidrios simulados, resulta imposible confirmar esta posible deficiencia del modelo empleado.

La distribución de las cadenas que se forman en el vidrio y el vidrio orientacional se muestra en la figura 7.10. En ella se ha representado el número medio de cadenas por configuración que contienen  $n_m$  moléculas. A 80 K, apenas se produce ninguna rotura de los enlaces de hidrógeno, de modo que las cadenas presentes inicialmente se mantienen a lo largo de toda la simulación. A 160 K, en cambio, se empiezan a producir procesos de ruptura y reformación de los enlaces, lo que hace que la distribución de las cadenas cambie respecto a la existente a 80 K. Este proceso se manifiesta en el hecho de que para algunas cadenas su número medio por configuración ya no alcanza un valor entero, lo que indica que se han producido divisiones durante la simulación que dan lugar a la aparición de nuevos agregados. Las figuras pequeñas muestran en detalle la zona inferior de los histogramas, permitiendo visualizar algo mejor estos cambios. Aunque no son muy habituales, puede apreciarse que a 160 K sí que se producen rupturas de los EH con una frecuencia relativamente importante, mientras que a 80 K este fenómeno se ha detenido casi completamente. El hecho más destacable es que los datos mostrados en la figura indican que la ruptura de los EH es algo más frecuente en el vidrio orientacional que en el amorfo, sugiriendo que la red de enlaces de hidrógeno es algo más lábil en el primero. Esto tiene ciertas implicaciones en la dinámica del sistema, como se mostrará en la próxima sección. También hay que destacar que, en ambos casos, pero especialmente para el vidrio orientacional, se forman cadenas muy largas, de modo que en el futuro



**Figura 7.10:** Número de cadenas de enlaces de hidrógeno por configuración que contienen un determinado número de moléculas,  $n_m$ , para el sistema totalmente desordenado (izquierda) y para la fase con desorden únicamente orientacional (derecha), a 80 y 160 K.

sería interesante estudiar la distribución de estas cadenas empleando cajas de simulación mayores, conteniendo un número más elevado de moléculas, y comprobar la posible percolación de la muestra [229].

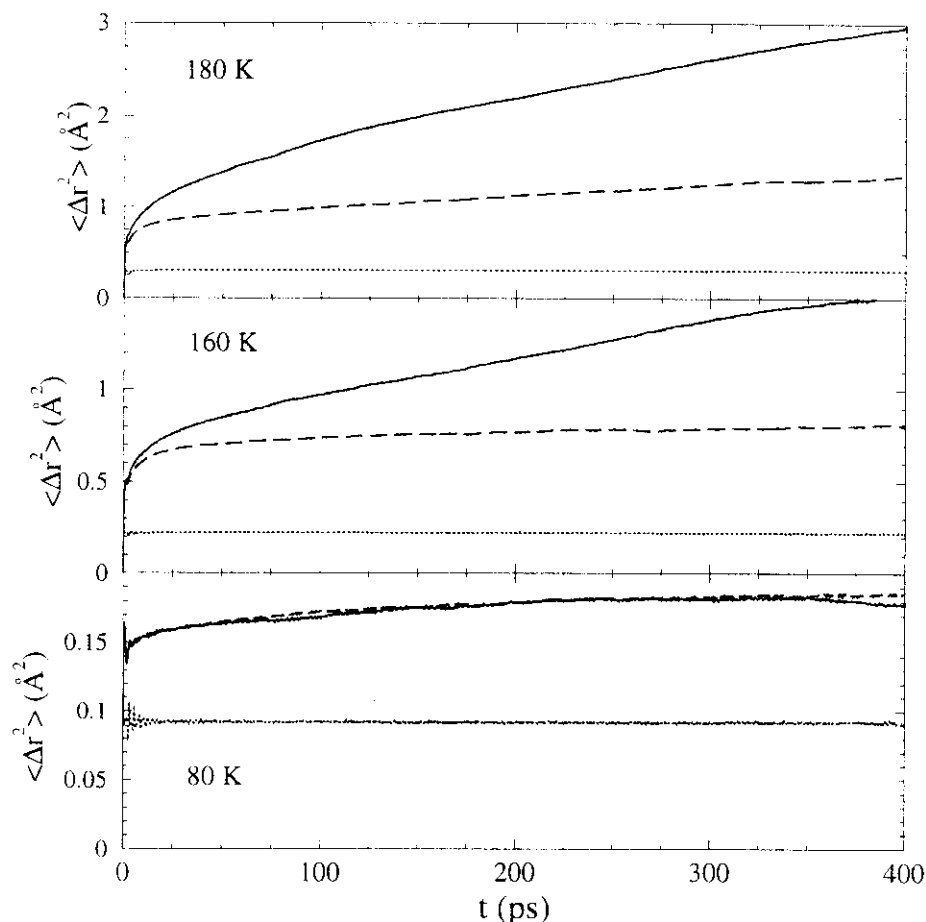
### 7.3.3 Dinámica

#### Desplazamiento cuadrático medio y densidad de estados vibracionales

El desplazamiento cuadrático medio de las tres fases investigadas se muestra en la figura 7.11 para las tres temperaturas exploradas.

A 180 K se observa claramente la difusión de masa que se produce en el líquido superenfriado, aunque el coeficiente de autodifusión es aún muy pequeño (véase la figura 5.12). También se aprecia una ligera difusión en el caso del cristal plástico, aunque es tan reducida que no llega a producir grandes alteraciones en la red cúbica en el tiempo de simulación. Sin embargo, sí sugiere que si se dejase evolucionar el sistema durante un tiempo suficientemente largo, éste acabaría por desordenarse, transformándose en el líquido. De todos modos, esto no llega a suceder en el tiempo de la simulación (820 ps) y la separación media al final de ella entre las posiciones de los centros de masas de cada





**Figura 7.11:** Desplazamiento cuadrático medio para el vidrio o el líquido superenfriado (línea continua), el vidrio orientacional o la fase rotora (línea a trazos) y el cristal monoclinico (línea de puntos) a tres temperaturas: (de abajo arriba) 80, 160 y 180 K.

molécula y los nodos de la red cúbica es menor de 1 Å<sup>¶</sup>. Sin embargo, sí hay algunas moléculas que se han desplazado significativamente de su posición original<sup>||</sup>, apuntando que ya hay algunos defectos en la estructura cúbica. Por lo que respecta al cristal, aunque a esta temperatura ya ha comenzado a producirse su transformación de fase (véase la figura 7.1), no se aprecia ningún proceso difusivo en esta escala, lo que confirma que esa transformación no exige grandes cambios en las posiciones de los centros de masas moleculares [226].

La situación a 160 K es parecida, aunque, naturalmente, ahora la difusión en el líquido superenfriado es mucho más lenta y prácticamente es cero para el cristal plástico. En

<sup>¶</sup>Esta separación se ha calculado usando las posiciones promediadas sobre los últimos 10 ps de simulación.

<sup>||</sup>La mayor separación encontrada entre el centro de masas de una molécula y su posición ideal en la red cristalina es de 4.5 Å.

éste, la separación media entre las posiciones de los centros de masas moleculares y los nodos de la red b.c.c. es 0.84 Å y la molécula que más se ha separado de “su” nodo se encuentra a 2.3 Å de éste, lo que indica que se mantiene la estructura cúbica a lo largo de toda la simulación\*\*.

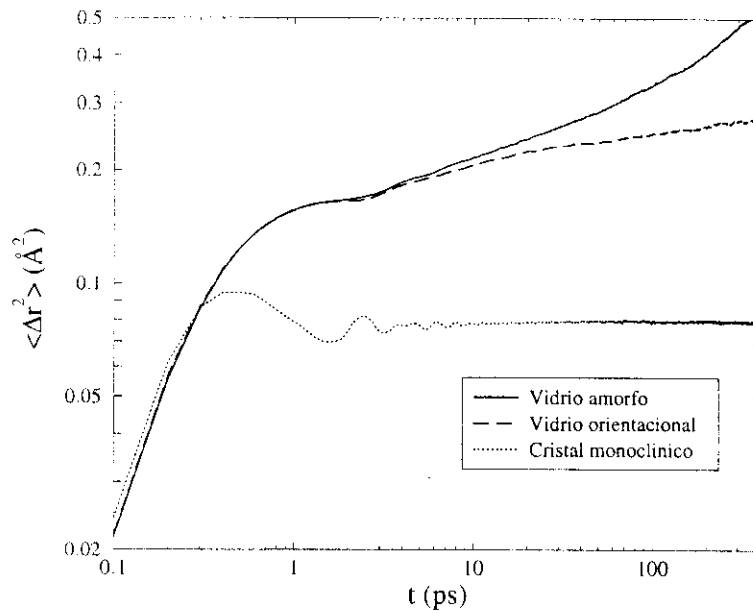
Finalmente, a 80 K no se observa ningún signo de difusión. A esta temperatura, el aspecto más destacado es la similitud de los d.c.m. de los dos vidrios, que presentan una amplitud de vibración muy parecida, siendo ésta netamente superior a la del cristal monoclinico.

Los detalles de la forma del d.c.m. pueden apreciarse mejor en una escala doblemente logarítmica, como la utilizada en la figura 7.12 para mostrar la variación de  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  a 160 K para las tres fases. Hasta cerca de 0.3 ps todas muestran una dependencia cuadrática con  $t$ , correspondiente al régimen balístico, antes de que las moléculas empiecen a “sentir” el efecto de sus vecinas (“cage effect”). En esta región el d.c.m. es muy similar para las tres fases, mientras que a tiempos mayores se observa una separación entre el comportamiento del cristal y el de los dos vidrios. El primero muestra un máximo a  $t \approx 0.46$  ps, seguido por un comportamiento oscilatorio progresivamente amortiguado. En un sólido armónico, usando el modelo simple de Debye con una sola frecuencia  $\omega_D$ , se tiene que  $\langle r^2(t) \rangle \propto 1 - \sin(\omega_D t)/\omega_D t$  y el d.c.m. presenta un máximo en  $\omega_D t = 4.49$  [230]. Aunque, evidentemente, un modelo tan simple no es aplicable en este caso, el carácter oscilatorio de la función mostrada en la figura sí que puede interpretarse como una señal de la naturaleza cuasiarmónica de los movimientos en el cristal monoclinico. Incluso en las curvas correspondientes a los otros dos sistemas puede intuirse la existencia de este régimen, pues aunque no llega a apreciarse un máximo, sí que se ve una meseta que se extiende hasta unos 2 ps y delimitaría el movimiento de la molécula dentro de la caja formada por sus vecinas. Sin embargo, como a estas temperaturas la caja no es rígida, en lugar de un máximo se observa esta meseta, seguida de un régimen subdifusivo, donde el comportamiento de los dos vidrios se separa. Mientras que la curva correspondiente al sistema amorfo muestra un desplazamiento mayor y presenta indicios de que para  $t > 100$  ps se está entrando en el régimen difusivo, donde  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$ , la del cristal cúbico no alcanza esa región dentro de la ventana de observación accesible en nuestra simulación.

En la figura 7.13 se muestra la densidad de estados vibracionales de las tres fases, obtenida a partir de las funciones de autocorrelación de las velocidades atómicas [ec. (2.79)]. En los tres casos aparecen una serie de modos en el mismo rango de frecuencias, si bien en el cristal aparecen como picos estrechos, relativamente bien definidos, y los dos vidrios sólo muestran una serie de bandas anchas. Los espectros del vidrio

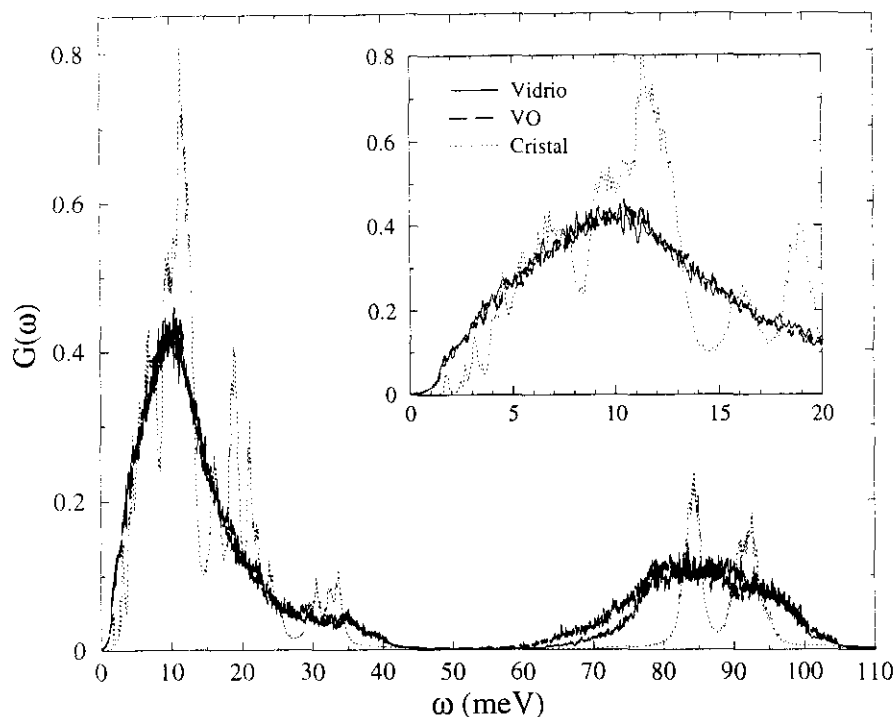
---

\*\*La menor separación entre dos nodos es  $\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right] a = 4.8$  Å, de modo que esta molécula no llega a desplazarse la mitad de esta distancia



**Figura 7.12:** Desplazamiento cuadrático medio de las tres fases a 160 K en escala logarítmica.

amorfo y del vidrio orientacional son prácticamente indistinguibles. Ambos muestran una banda dilatada con el máximo en torno a 10 meV, que coincide aproximadamente con la zona donde el cristal alcanza su máximo, y que está seguida por un hombro que se extiende hasta unos 40 meV y una segunda banda que aparece por encima de 70 meV y está relacionada con las libraciones de los átomos de hidrógeno que forman parte de un EH. Precisamente, es aquí donde se produce la única diferencia apreciable entre los dos vidrios, pues la curva del vidrio orientacional tiene una intensidad algo mayor a frecuencias bajas, en concordancia con la distribución de energía de los dímeros que antes se presentó. La densidad de estados del líquido y del vidrio ya se discutió en el capítulo 5 y Saiz y col. dan una descripción detallada de la contribución de cada átomo a la forma del espectro, mostrando el origen de los diferentes rasgos que se ven en  $G(\omega)$  [156]. Y como la figura 7.13 evidencia, la existencia de orden posicional de largo alcance no modifica apenas la distribución de frecuencias, de modo que esas observaciones son extensibles también al vidrio orientacional. El aspecto más destacable de los resultados mostrados aquí es que se ve claramente el exceso de modos a bajas frecuencias que los dos vidrios presentan en comparación con el cristal ordenado. Ese exceso, relacionado con las anomalías térmicas de estos vidrios por debajo de 20 K, se extiende hasta unos 5 meV, en buen acuerdo con los resultados experimentales (véase la figura 3.16). Además, este exceso se observa tanto en la componente puramente traslacional (obtenida a partir de las velocidades de los centros de masas), como en la componente rotacional. Este resultado es coherente con los estudios de dispersión de neutrones en el



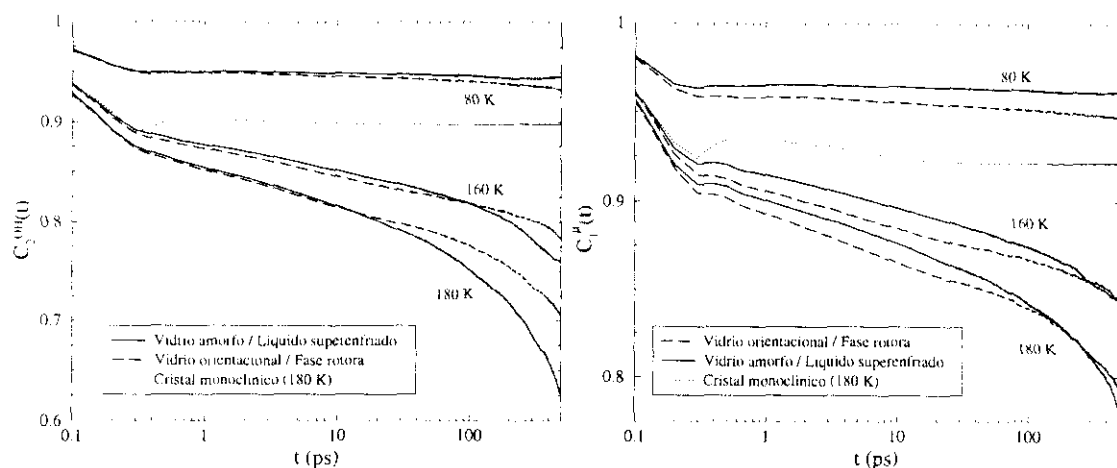
**Figura 7.13:** Densidades de estados vibracionales a 80 K para las tres fases estudiadas (ver leyenda).

$B_2O_3$  (un líquido fuerte), que muestran que hay dos tipos diferentes de contribuciones al pico bosónico: una proveniente de modos “en fase”, que muestran una dependencia con el vector de onda proporcional a  $Q^2 S(Q)$  e incluyen los modos acústicos y modos de relajación con longitudes de onda grandes, y otra proveniente de modos de “fase aleatoria”, que varían como  $Q^2$  [231, 232]. Sin embargo, antes de poder establecer una relación entre ambos vidrios e intentar determinar con seguridad la naturaleza del pico bosónico en el etanol sería necesario realizar un análisis más profundo de los distintos modos individuales que contribuyen a esta región, de forma que resulta precipitado aventurar cualquier conclusión sobre el origen de estos modos en el etanol.

### Reorientación molecular y relajación dieléctrica

En la figura 7.14 se muestran las funciones  $C_2^{OH}(t)$  y  $C_1^{\mu}(t)$  para el vidrio amorfo o el líquido superenfriado y el vidrio orientacional o el cristal plástico a las tres temperaturas exploradas. También se muestran, como referencia, las curvas correspondientes al cristal monoclinico a 180 K.

Para los dos vidrios, a 80 K, sólo se observa la caída inicial a tiempos cortos asociada con las libraciones moleculares y por encima de 0.4 ps, la función de correlación reorientacional no muestra ninguna relajación adicional, lo que señala la ausencia de rotaciones



**Figura 7.14:** Funciones de autocorrelación reorientacional para la fase completamente desordenada (línea continua) y la fase con orden posicional y desorden orientacional (línea a trazos), a 80, 160 y 180 K. La línea fina de puntos muestra el resultado obtenido para el cristal monoclinico a 180 K.

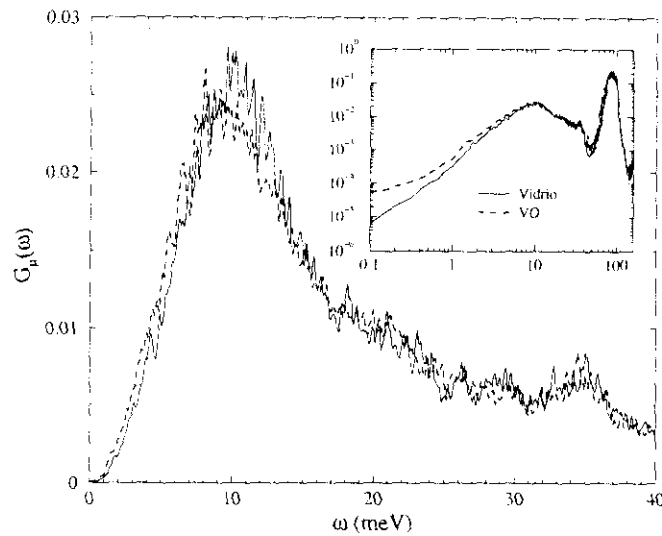
moleculares de gran amplitud. En cambio, a 160 K sí que se observa una clara caída de la función, señalando así la activación de los procesos de difusión rotacional, los cuales se aceleran al aumentar la temperatura. La figura muestra que la caída inicial es más pronunciada para el vidrio orientacional (o la fase plástica) que para el vidrio estructural (o el líquido) y la diferencia entre los dos es mayor en la función calculada utilizando el momento dipolar como vector de referencia que en la calculada usando la dirección del enlace OH. Aquí hay que tener en cuenta dos factores. Por un lado, la menor rigidez de los enlaces de hidrógeno en el cristal cúbico permitirá que las libraciones moleculares sean de una amplitud mayor en esta fase. Por otra parte, el hecho de que la diferencia entre los dos sistemas se acentúe al estudiar el vector  $\mu$ , indica que los movimientos del carbono adyacente al átomo de oxígeno<sup>††</sup> son también de mayor amplitud en el cristal cúbico que en la fase amorfa. Como este átomo no toma parte directamente en el enlace de hidrógeno, es necesario buscar la razón de su diferente movilidad en el distinto ambiente molecular. Así, parece que, aunque la fase plástica es algo más densa que la amorfa, el orden de sus centros de masas proporciona un entorno menos restringido para la rotación molecular. Estos resultados concuerdan con las observaciones de relajación dieléctrica, donde se encuentra que la fuerza de la relajación  $\beta$  del vidrio orientacional es 1.3 veces mayor que la del vidrio estructural, lo que indica que los movimientos que originan dicha relajación están más impedidos en el segundo [233]. Y también pueden relacionarse con las medidas de calorimetría, que indican que inmediatamente por debajo de  $T_g$  ( $85 \text{ K} < T < 95 \text{ K}$ ), la capacidad calorífica del vidrio orientacional es mayor que la del vidrio normal [121].

<sup>††</sup> Este átomo tiene una carga de  $0.265 e$  en el modelo empleado.

A 160 ó 180 K, la caída inicial de la curva, asociada a la libración, continua siendo más grande en el cristal plástico que en el líquido, aunque ahora la relajación rotacional es más rápida en el último, de modo que sus curvas se cruzan a tiempos altos. Esto puede atribuirse al efecto de los grados de libertad traslacionales, que a estas temperaturas ya se encuentran activados y contribuyen a la relajación global, como muestran las curvas del desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas presentadas antes, de modo que proporcionan un entorno local menos restrictivo para la rotación molecular. Nuevamente, este resultado coincide con las observaciones hechas en el laboratorio mediante espectroscopía dieléctrica. Allí se obtiene que mientras que los tiempos de relajación del proceso  $\alpha$  (esta relajación contiene los procesos de difusión rotacional y traslacional) para el líquido superenfriado y la fase rotora son prácticamente iguales cerca de  $T_g$ , su variación al aumentar la temperatura es muy diferente y la dinámica del líquido se acelera más que la del cristal plástico, de modo que, a 110 K, el tiempo de relajación del primero es ya un orden de magnitud menor que el del segundo [197].

Desafortunadamente, resulta imposible realizar una comparación directa entre la simulación y las medidas de relajación dieléctrica, pues éstas indican que a 180 K,  $\tau_\alpha(\text{líq.}) \approx 15$  ns, que, como se vió en el capítulo anterior, es un tiempo completamente fuera de nuestras posibilidades de observación. Sólo resulta factible estudiar cualitativamente en qué medida coinciden los tiempos de correlación dieléctrica longitudinales,  $\tau_l$ . Este tiempo puede evaluarse de forma aproximada utilizando la ecuación (6.5) y los datos dados en la referencia [197]. Para el líquido se obtiene  $\tau_l(180\text{ K}) \approx 2$  ns y  $\tau_l(160\text{ K}) \approx 8$  ns, que pueden compararse con los tiempos de 5 y 19 ns, respectivamente, obtenidos a partir del ajuste de las curvas para  $C_1^\mu(t)$  mostradas en la figura 7.14. Aunque estos tiempos son mucho mayores que el tiempo de simulación, de modo que sólo pueden interpretarse como una estimación aproximada, encontramos que concuerdan cualitativamente con los deducidos a partir del experimento. En cambio, para el cristal plástico no se mantiene este acuerdo, pues a partir de la simulación se obtiene  $\tau_l(180\text{ K}) \approx 9$  ns y  $\tau_l(160\text{ K}) \approx 17$  ns, mientras que los datos experimentales dan tiempos dos órdenes de magnitud mayores. Sin embargo, hay que tener en cuenta que sólo es posible medir esta fase por debajo de 115 K, de modo que la extrapolación de los tiempos de relajación  $\alpha$  a estas temperaturas puede verse afectada por un error considerable. Además, al no disponer de datos sobre  $\varepsilon_\infty$  y  $\varepsilon_0$  por encima de 110 K, se han utilizado en la ec. (6.5) los valores del líquido, lo que obviamente resulta erróneo. De hecho, medidas de dispersión cuasielástica de neutrones indican que por encima de 85 K existen movimientos en la fase rotora que producen un ensanchamiento cuasielástico de la señal de varios  $\mu\text{eV}$  [221], lo que corresponde a tiempos en la escala de nanosegundos e indica que los tiempos de relajación estimados en la simulación son razonables.

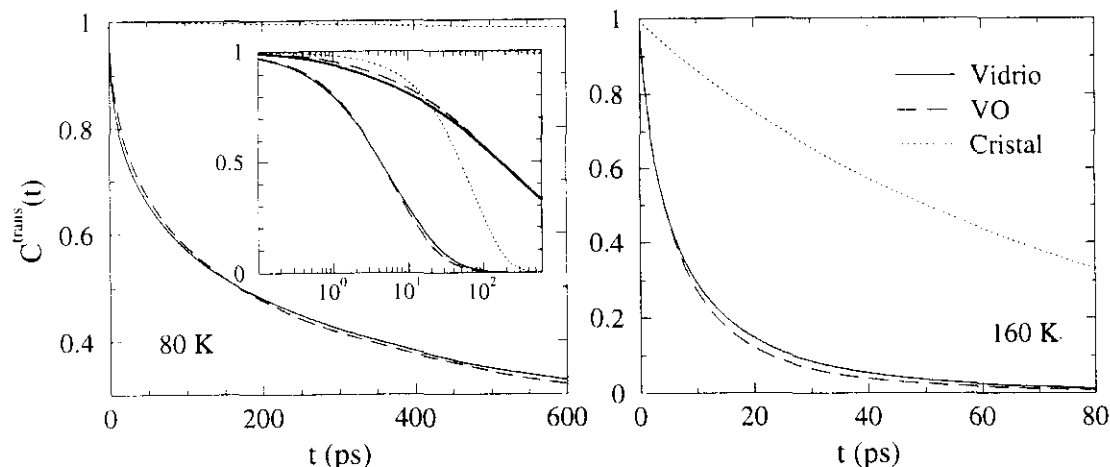
Por lo que respecta a la relajación  $\beta$ , las medidas de la susceptibilidad dieléctrica de



**Figura 7.15:** Distribución de frecuencias libracionales del momento dipolar para el vidrio (línea continua) y el vidrio orientacional (línea gruesa a trazos), a 80 K. El recuadro interior muestra la misma distribución en escala logarítmica y en todo el rango de frecuencias.

los vidrios estructural y orientacional indican que su origen más probable es la existencia de movimientos de pequeña amplitud, activados térmicamente, que incluyan algún segmento molecular con un gran dipolo local [233]. Por lo tanto, hemos evaluado la distribución de frecuencias libracionales del momento dipolar de la molécula para ambos vidrios, con el objetivo de relacionar los movimientos encontrados en la simulación con los resultados obtenidos en el laboratorio. En la figura 7.15 se muestran estas distribuciones. Como puede verse, ambos vidrios producen un resultado muy semejante. Los espectros obtenidos también guardan una gran relación con las densidades de estados vibracionales antes mostradas, pues comparten varias de las contribuciones atómicas, aunque pesadas de distinta forma<sup>††</sup>. El pico principal de la distribución aparece a frecuencias muy altas (cerca de 100 meV), pero se encuentra acoplado con los movimientos de carácter colectivo que aparecen a frecuencias mucho menores, permitiendo así observar la respuesta del sistema a un campo de polarización a las frecuencias experimentales (menores de  $10^7$  Hz, esto es, del orden de  $10^{-4}$  meV). Aunque los dos espectros son muy parecidos, puede verse claramente como la distribución perteneciente al vidrio orientacional está ligeramente corrida hacia frecuencias menores, en consonancia con los resultados de la densidad de estados vibracionales y la energía de los dímeros, comentados antes. La diferencia entre ambos sistemas a frecuencias bajas resulta evidente en la escala logarítmica, justificando que la amplitud de la relajación  $\beta$  sea mayor en la fase cúbica que en el vidrio estructural [233].

<sup>††</sup> $(d\mu/dt) = 0.265 \cdot v_c - 0.7 \cdot v_o + 0.435 \cdot v_H$ .



**Figura 7.16:** Función de autocorrelación del conformero *trans* para las tres fases (ver leyenda) a 80 y 160 K. El recuadro interior muestra estas mismas curvas en escala logarítmica, a 80 K (líneas gruesas) y 160 K (líneas finas).

En el capítulo 5 se demostró la influencia del modo interno de torsión en la dinámica global del sistema, viéndose que actúa como un grado de libertad interno que permite acomodar la geometría molecular al entorno cada vez que se produce un “salto” (ver la figura 5.18). Por lo tanto, se decidió comprobar si existía alguna desigualdad entre los dos tipos de vidrios en lo que al movimiento torsional se refiere, la cual podría influir también en las pequeñas diferencias que se aprecian en la relajación  $\beta$  de ambos sistemas. Para ello, se evaluó la función de autocorrelación del conformero *trans*,  $C^{trans}(t)$ , definida por la ecuación 5.2, que se muestra en la figura 7.16.

Nuevamente, el comportamiento de los dos vidrios es muy parecido, aunque la curva correspondiente al vidrio orientacional parece decaer ligeramente más deprisa, si bien las diferencias son tan pequeñas que ambas curvas pueden considerarse indistinguibles teniendo cuenta el error experimental. En cualquier caso, resulta evidente que la rotación interna no da cuenta de las diferencias observadas en las curvas de  $C_1^{OH}(t)$  o  $C_2^{\mu}(t)$  que se mostraron en la figura 7.14, de modo que podemos concluir que el origen de éstas es, principalmente, la ligera variación que muestra la distribución de enlaces de hidrógeno de la fase cúbica respecto al sistema sin orden posicional de largo alcance.

En la figura 7.16 también puede apreciarse la activación de la torsión para el cristal monoclinico a 160 K. Mientras que a 80 K la estructura está congelada y se mantiene la distribución de conformeros original\*, el cambio de conformación se produce de manera relativamente rápida a 160 K, donde la función cae a cero en unos 400 ps. Aún así, la

\*Aunque en la figura 7.16 puede apreciarse una caída casi imperceptible, lo que indicaría que a lo largo de la simulación alguna de las moléculas ha cambiado de estado, se sigue teniendo un 50% de moléculas *trans* y un 50% de moléculas *gauche*.



distribución de confórmeros no varía mucho y, a esta temperatura, sólo hay un 50.3% de moléculas *trans*, aumentando dicho porcentaje a 51.3 a 180 K.

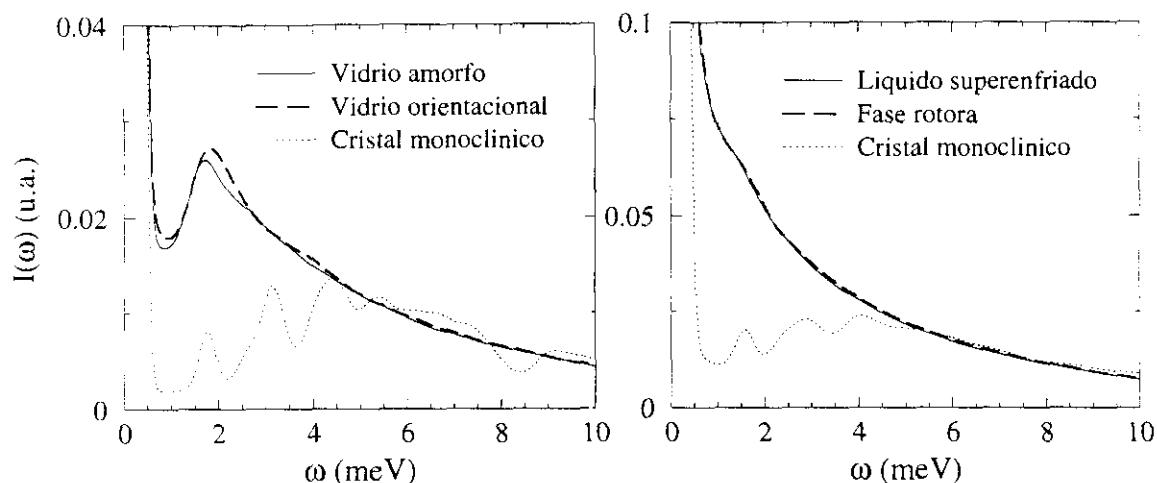
### Factor de estructura dinámico y función de dispersión intermedia

En la figura 7.17 se muestra el factor de estructura dinámico incoherente obtenido para las tres fases a 80 y 160 K. Éste se ha calculado integrando una serie de 15 espectros obtenidos entre  $Q = 0.2$  y  $Q = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ , de modo que estos resultados pueden compararse directamente con los presentados en las figuras 3.13 y 3.14. Los espectros individuales,  $S_i(Q, \omega)$ , no muestran ninguna dependencia con  $Q$ , apareciendo en todos ellos un pico prominente a la misma energía ( $\approx 1.8 \text{ meV}$ ) y diferenciándose únicamente en la intensidad inelástica, que es proporcional a  $Q^2$ . La función coherente muestra las mismas características, pudiéndose ver el pico bosónico en el mismo rango de energías, aunque al tratarse de una función colectiva la estadística de los resultados obtenidos es bastante peor. Sin embargo, en los espectros individuales,  $S(Q, \omega)$ , puede apreciarse el “estrechamiento de de Gennes”<sup>†</sup> y también se observan diferencias importantes en los espectros de los dos vidrios por debajo de  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Así, el pico inelástico que aparece cerca de  $4 \text{ meV}$  (véase la figura 5.24) resulta mucho más prominente en el vidrio orientacional que en el estructural. En el futuro, será necesario explorar la influencia del tamaño de la celda en este resultado<sup>‡</sup> y, en caso de confirmarse, resultaría de gran interés determinar si experimentalmente se cumple esta predicción del modelo y analizar su posible origen.

Por lo que respecta a los resultados presentados en la figura 7.17, puede verse en ella como el potencial empleado es capaz de reproducir las principales características de los espectros de tiempo de vuelo incoherentes. Así, se observa como, a 80 K, ambos vidrios dan espectros muy parecidos, en los que se distingue el pico bosónico como un claro exceso de intensidad inelástica sobre el espectro del cristal a bajas frecuencias, juntándose con él por encima de  $5 \text{ meV}$ . A 160 K, la señal cuasielástica enmascara este pico, aunque aún puede apreciarse como un hombro que aparece a una frecuencia algo menor que antes, de forma análoga a lo observado experimentalmente. Sin embargo, este acuerdo sólo puede considerarse cualitativo, pues el pico bosónico obtenido resulta mucho más pronunciado que en la realidad y aparece a frecuencias menores, como resulta evidente comparando esta figura con la mostrada en el capítulo 3 conteniendo los resultados de IN6 (fig. 3.13). Esta discrepancia se debe, principalmente, a los efectos de recurrencia

<sup>†</sup>Se denomina así a la disminución en la anchura del pico central que se observa a valores de  $Q$  cercanos al máximo del factor de estructura estático. Este efecto corresponde a una ralentización en la caída de la función de autocorrelación de la densidad,  $I(Q, t)$ , cuyo origen son las fuertes correlaciones espaciales que existen a estas longitudes de onda [50].

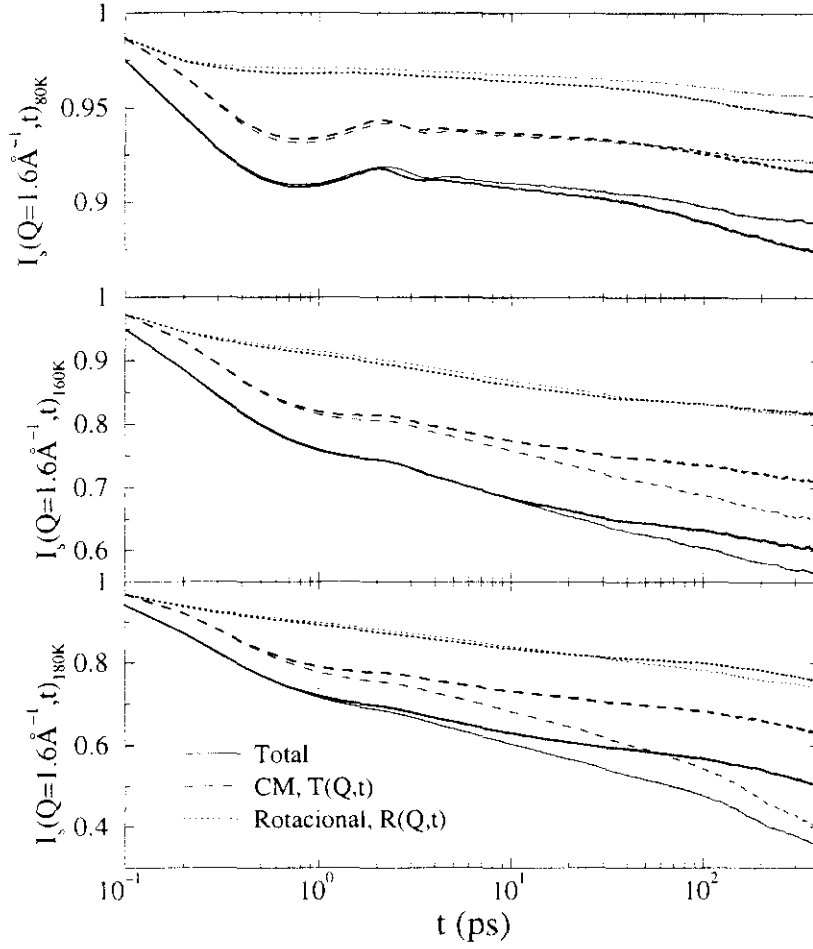
<sup>‡</sup>Al emplear una celda de simulación mayor, el menor vector de onda que podemos explorar en el caso del vidrio orientacional a 80 K es  $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , mientras que para el vidrio amorfo es  $0.24 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figura 7.17:** Factor de estructura dinámico,  $I(\omega)$ , para las tres fases (ver leyenda) a 80 K (izquierda) y 160 K (derecha).

causados por el tamaño finito de la caja de simulación (ver apéndice C), pero no es posible descartar otras fuentes de error asociadas al modelo utilizado, como se ha comentado en los dos capítulos anteriores. En cualquier caso, estos resultados muestran que el modelo sí es capaz de reproducir, al menos cualitativamente, la mayoría de las características observadas en el laboratorio, proporcionando una buena base para comprender mejor su origen. En ese sentido, una vez demostrada la validez del potencial empleado, será interesante realizar en el futuro un estudio de los modos normales instantáneos [234], en la línea de los realizados para otros vidrios fuertes, como el  $B_2O_3$  [235], la sílice [236] o el  $ZnCl_2$  [237]. Este tipo de estudio permite analizar en detalle la naturaleza de los diversos modos observados (grado de localización, átomos que contribuyen a cada modo, carácter acústico u óptico). Así, Ribeiro y col. han demostrado que, en el caso del  $ZnCl_2$ , el pico de Brillouin que aparece por encima de las frecuencias correspondientes al pico bosónico (de forma análoga a la situación mostrada en la figura 5.24), está formado por la superposición de muchos modos normales agrupados alrededor de una frecuencia central y cada uno de los cuales tiene un carácter mixto (de modos acústicos extendidos y vibraciones localizadas) [237]. Este resultado permite entender el carácter elusivo del pico bosónico, que ha dado lugar a muy diversas interpretaciones sobre su origen en las últimas décadas.

En la figura 7.18 se muestran las funciones de dispersión intermedias de partícula única,  $I_s(Q, t)$ , obtenidas para las dos fases desordenadas orientacionalmente y a las tres temperaturas estudiadas. Las curvas mostradas en esa figura corresponden al vector de onda  $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , cercano al máximo del factor de estructura estático, y además de la función total, se muestran las contribuciones traslacional,  $T(Q, t)$ , y rotacional,  $R(Q, t)$ .



**Figura 7.18:** Funciones de dispersión intermedia de partícula única,  $I_s(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)$ , para el vidrio o el líquido superenfriado (líneas finas) y el vidrio orientacional o la fase rotora (líneas gruesas), a 80 K (arriba), 160 K (centro) y 180 K (abajo). Los diferentes tipos de línea muestran las diversas componentes: total (línea continua), traslacional (línea de trazos) y rotacional (línea de puntos).

La primera se obtiene a partir de las posiciones de los centros de masas moleculares,  $\mathbf{R}(t)$ :

$$T(Q, t) = \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}(0)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}(t)} \rangle, \quad (7.1)$$

y la segunda viene dada por la siguiente ecuación:

$$R(Q, t) = \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{b}(0)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{b}(t)} \rangle, \quad (7.2)$$

donde  $\mathbf{b}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{R}(t)$ , siendo  $\mathbf{r}(t)$  las posiciones atómicas.

Por supuesto, a medida que aumenta la temperatura, la relajación, tanto traslacional como rotacional, se hace más rápida. Además, se observa también como se separan las curvas de la fase amorfa y del cristal cúbico. A 80 K, ambas tienen un comportamiento muy parecido, especialmente en lo que se refiere a la dinámica de los centros de masas,

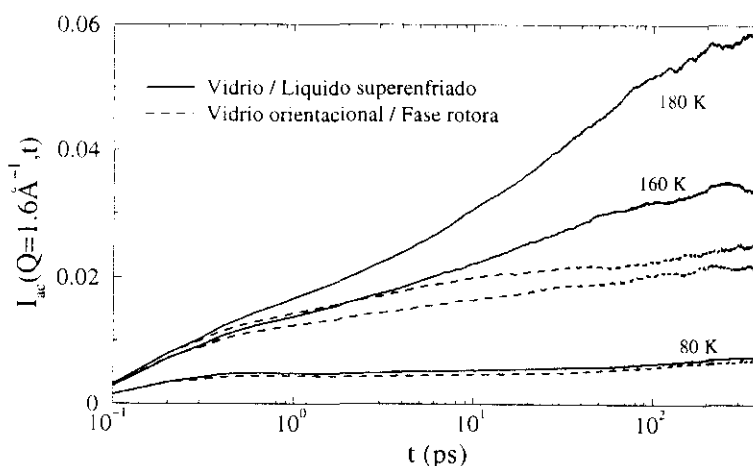
donde se observa una caída inicial rápida y un máximo en torno a 2 ps, semejante al que aparece en otros sistemas como el agua [196] o el ortoterfenilo [193] y generalmente asociado con la armonicidad de la dinámica del sistema vítreo a tiempos cortos, aunque como se muestra en el apéndice C podría tratarse únicamente de un efecto del tamaño finito del sistema. Tras este máximo sólo se aprecia una caída muy lenta, cuyo tiempo de relajación está completamente fuera de la ventana de observación de la simulación, como corresponde al sistema por debajo de  $T_g$ . Por lo que respecta a la parte rotacional, en ella no se observa ningún máximo, de modo que los únicos rasgos que pueden apreciarse son la caída inicial y la lenta relajación  $\alpha$  que la sigue. La caída inicial es algo más pronunciada para el vidrio orientacional que para el vidrio canónico y, aunque la calidad estadística de estos resultados no permite sacar conclusiones firmes al respecto, parece que su relajación  $\alpha$  también es algo más rápida, lo que concuerda con los datos teóricos y experimentales presentados antes. A 160 K, las curvas de  $R(Q, t)$  de ambos vidrios son prácticamente idénticas, pero sus funciones  $T(Q, t)$  ya muestran un comportamiento netamente diferenciado y, a partir de unos 2 ps, la caída de la curva correspondiente al líquido superenfriado es claramente superior a la del cristal plástico. Este fenómeno se acentúa todavía más a 180 K, donde también se observa como el máximo que aparecía a 2 ps desaparece, señalando la posible pérdida del carácter cuasiarmónico de la dinámica inicial de los centros de masas al aumentar la temperatura, aunque como se indicó antes, podría deberse simplemente a la creciente amortiguación de las ondas acústicas, de modo que el efecto de recurrencia asociado al tamaño de la celda desaparece.

También se ha calculado la componente que describe la fuerza del acoplamiento roto-traslacional:

$$I_{ac}(Q, t) = I_s(Q, t) - T(Q, t) \cdot R(Q, t), \quad (7.3)$$

y los resultados se muestran en la figura 7.19.

La magnitud de los valores que presenta esta función es similar a la de los datos obtenidos por Chen y col. para el agua [228], poniendo de manifiesto la relación existente entre los dos sistemas, pues en ambos la formación de enlaces de hidrógeno juega un papel fundamental en la dinámica, siendo la rotura de un EH el proceso inicial que actúa de cuello de botella para que se produzca la difusión rotacional y traslacional. A primera vista, resulta sorprendente que la fuerza del acoplamiento roto-traslacional decrezca al disminuir la temperatura, como parecen indicar las curvas mostradas en la figura 7.19. Sin embargo, los datos presentados en la referencia [228] indican que esta función alcanza un máximo cuando  $t = \tau_R$ , siendo  $\tau_R$  el tiempo de relajación del proceso  $\alpha$ . La aparente contradicción de nuestros resultados se debe, por tanto, a que a las temperaturas estudiadas, los tiempos de relajación de nuestro sistema son mayores que los tiempos de simulación, de modo que no es posible seguir completamente el comportamiento de esta función. Aún así, resulta interesante destacar que, a cualquier



**Figura 7.19:** Función de acoplamiento roto-traslacional para el vidrio o el líquido superenfriado (líneas continuas) y el vidrio orientacional o la fase rotora (líneas a trazos), a 80, 160 y 180 K (abajo).

temperatura, la fuerza del acoplamiento en el sistema completamente desordenado es mayor que la exhibida por la fase con orden posicional.

### 7.3.4 Influencia de la presión

Finalmente, también hemos analizado como responden las propiedades del modelo a los cambios de presión. Como se mostró anteriormente, la transición vítrea también puede inducirse mediante un aumento de la presión [122], de modo que podría pensarse que el parámetro relevante para entender este fenómeno es la densidad. Sin embargo, investigaciones recientes indican que ésto no es así y que el efecto de la temperatura en la transición líquido-vidrio consiste en algo más que en sólo un cambio de la densidad a través de la expansión térmica [238]. En particular, Ferrer y col. muestran que es la temperatura, y no la densidad, la variable de control dominante en el fenómeno de la transición vítrea, al menos a presiones moderadas<sup>§</sup>, y concluyen que la teoría que intente dar cuenta de ella debe basarse en procesos térmicamente activados y no en el volumen libre [239]. Desafortunadamente, existen pocos estudios realizados a presión constante que permitan validar estas conclusiones, debido, principalmente, a las dificultades implicadas en tales trabajos. Precisamente por esta razón, la dinámica molecular puede suponer una herramienta de gran interés para completar los resultados experimentales, permitiendo rodear las dificultades encontradas en el laboratorio.

Aunque dicho estudio está más allá del marco de esta tesis, en este apartado se

<sup>§</sup>Estos autores sugieren que a presiones muy superiores a 1 atm, cuando la densidad es mucho mayor que la densidad típica del sistema en  $T_g$ , la transición vítrea es causada por un fenómeno diferente del que opera a presiones cercanas a la ambiente [239].

presenta un análisis preliminar de los resultados obtenidos mediante simulación en el rango de 0 a 5 kbar, comparándolos con los resultados obtenidos mediante dispersión de neutrones que se presentaron en el capítulo 3.

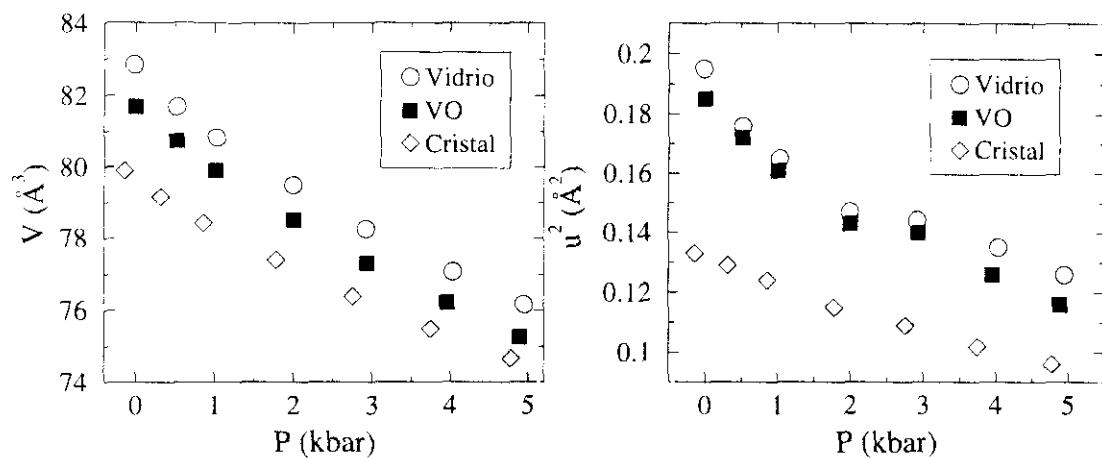
En la figura 7.20 se muestra la variación del volumen molar y de la amplitud media de vibración<sup>¶</sup> con la presión para las tres fases a 80 K. En ambas propiedades se observa un cambio de comportamiento entre 1 y 2 kbar, que coincide con un pequeño cambio en la estructura local, como evidencian las funciones de distribución radial parciales del vidrio,  $g_{OO}(r)$  y  $g_{OH}(r)$ , mostradas en la figura 7.21. En ella puede apreciarse como, mientras que las curvas obtenidas a 0, 0.5 y 1 kbar son prácticamente idénticas, a presiones mayores el primer pico de la función comienza a disminuir de altura y a desplazarse muy ligeramente hacia distancias menores. Cambios análogos se observan en el vidrio orientacional y en el cristal monoclinico.

La variación del volumen con la presión para las dos fases con orden posicional coincide semicuantitativamente, por encima de 2 kbar, con las pendientes de  $dV/dP$  obtenidas a partir de las medidas de difracción de neutrones entre 0 y 3 kbar [ver figura 3.11(b)]. Sin embargo, la dependencia inicial obtenida entre 0 y 1 kbar da pendientes mucho más altas. Y por lo que respecta al vidrio, se observa una clara discrepancia entre simulación y experimento, pues el modelo predice que la variación de su volumen es análoga a la del vidrio orientacional, mientras que los datos de difracción dan una pendiente mucho menor para el vidrio estructural que para el orientacional, de modo que sus volúmenes se cruzan en torno a 1.5 kbar [123]. Hay que recordar aquí que, incluso para el líquido en condiciones normales, el modelo OPLS no es capaz de reproducir simultáneamente la presión y la densidad correctas [155] y tampoco predice exactamente el coeficiente de expansión térmico del líquido, como muestran los datos de la figura 5.1. Además, los valores obtenidos en el laboratorio para la variación del volumen del vidrio con la presión son bastante menos exactos que los conseguidos para las otras dos fases, como ya se indicó.

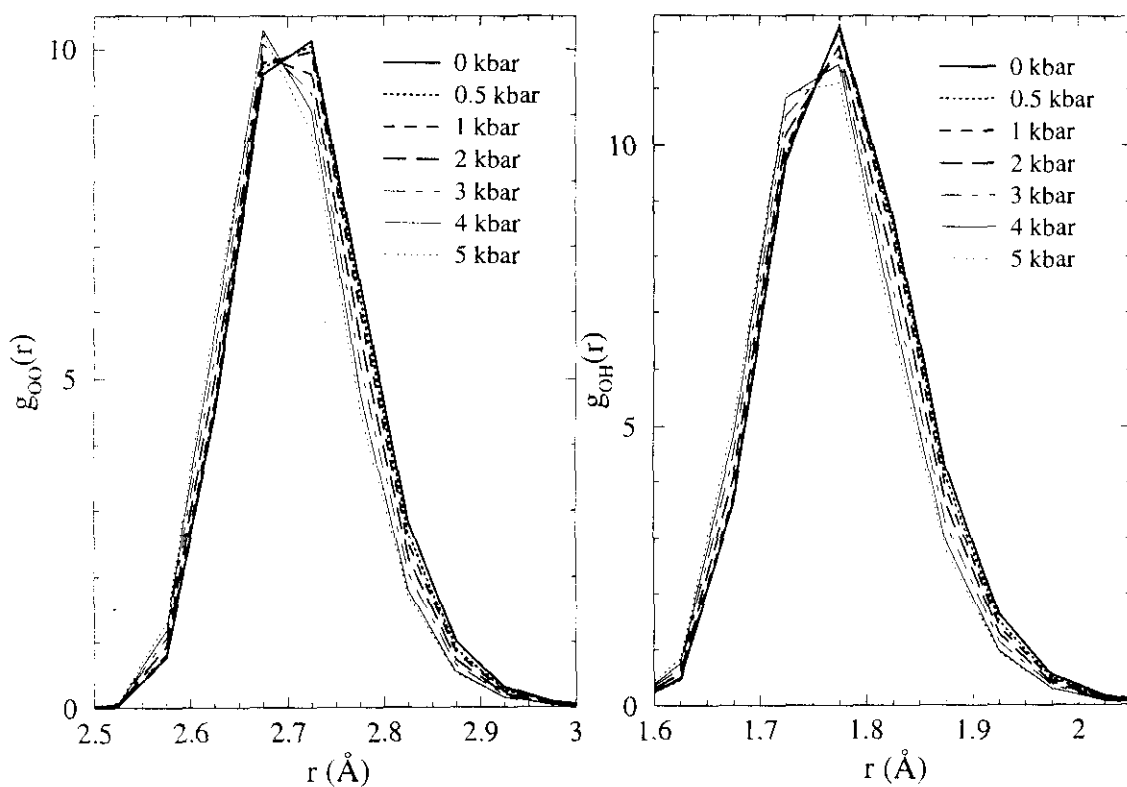
En cuanto al desplazamiento cuadrático medio,  $u^2$ , los valores calculados sí concuerdan, al menos cualitativamente, con los derivados a partir de las densidades de estados experimentales [122]. Así, se encuentra que el comportamiento de los dos vidrios es muy semejante, siendo su amplitud media de vibración aproximadamente un 30% mayor que en el cristal monoclinico. También puede apreciarse en la figura como el cambio de comportamiento en torno a 2 kbar es mucho más pronunciado para los dos vidrios que para el cristal, donde apenas resulta perceptible, aunque en la curva del volumen frente a la presión de éste sí que se observa dicho cambio.

---

<sup>¶</sup>Ésta se ha calculado como el valor de  $\langle r^2(t) \rangle$  en el primer máximo que aparece a tiempos cortos ( $< 1$  ps), el cual puede relacionarse con un comportamiento de vibración cuasiarmónico (véase la figura 7.12 y su discusión).

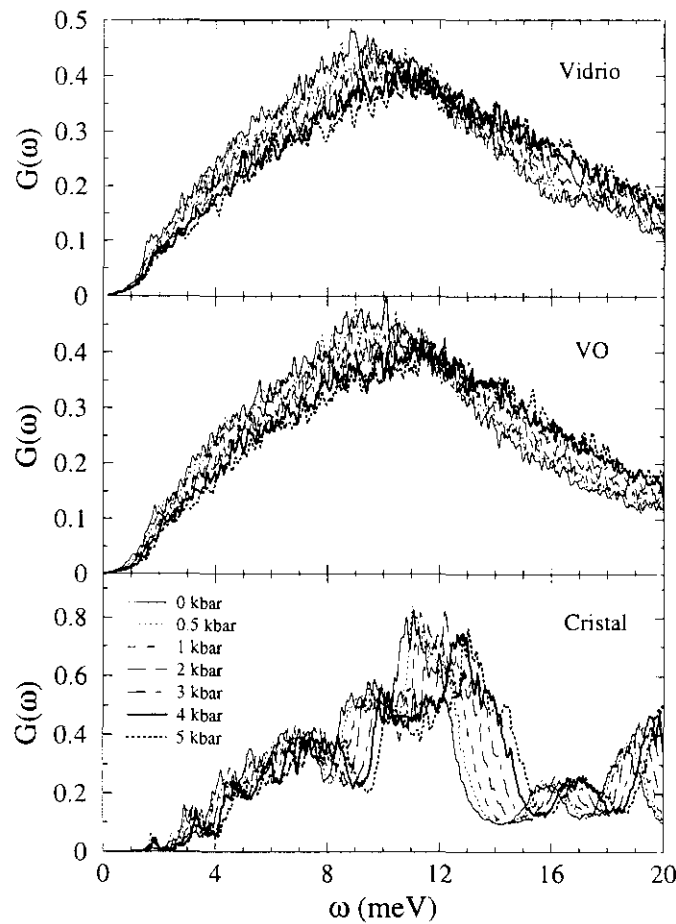


**Figura 7.20:** Variación del volumen molecular (izquierda) y de la amplitud de vibración (derecha) con la presión para las tres fases (ver leyenda).



**Figura 7.21:** Variación de las funciones de distribución radial parciales del vidrio,  $g_{OO}(r)$  (izquierda) y  $g_{OH}(r)$  (derecha), con la presión (ver leyenda).

En la figura 7.22 puede verse como varía la densidad de estados vibracionales con la presión. Al igual que en el experimento (figura 3.16), se observa como aumenta la rigidez de la muestra a medida que aumenta la presión, aunque el corrimiento hacia frecuencias mayores dado por el modelo resulta mayor que el obtenido en el laboratorio. Este resultado, unido a los anteriores, indica que el modelo sobreestima la variación con la presión de las propiedades del sistema. Una posible causa de este comportamiento es el uso de un término repulsivo en el potencial que varía con la distancia como  $r^{12}$ , de modo que el uso de un modelo con un potencial de corto alcance menos repulsivo, lo que posiblemente permitiría también reducir algo las cargas empleadas, podría repercutir en un mejor acuerdo entre simulación y experimento en lo que a la respuesta del sistema frente a la variación de la presión se refiere. Sin embargo, como se mostró en el capítulo 4, la mejora del modelo de Jorgensen resulta una tarea ardua y complicada, especialmente teniendo en cuenta los buenos resultados que éste da para propiedades y estados termodinámicos muy diversos.



**Figura 7.22:** Variación de de la densidad de estados vibracionales con la presión para el vidrio amorfo (arriba), el vidrio orientacional (centro) y el cristal monoclinico (abajo), a 80 K.



## 7.4 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han estudiado en conjunto, mediante dinámica molecular, las propiedades de las fases condensadas del etanol, comparando los resultados proporcionados por la simulación con los datos experimentales que se habían presentado antes.

Aunque el modelo de potencial utilizado fue desarrollado para reproducir las propiedades del etanol líquido en condiciones normales, nuestros resultados prueban que dicho modelo también predice razonablemente bien el comportamiento de las fases con orden posicional de largo alcance (cristal monoclinico y cristal plástico). Así, se obtiene que la simulación reproduce con un error menor del 3% las constantes de red del cristal monoclinico determinadas mediante rayos X, así como su variación con la temperatura, mostrando que a partir de 160 K, esto es, a la misma temperatura a la que funde el cristal real, comienza a producirse una transformación de fase en la que el cristal pasa a una forma tetragonal antes de transformarse en el líquido. Del mismo modo, también se obtiene en la simulación un cristal cúbico cuya celda unidad tiene un parámetro de red muy cercano al determinado mediante difracción de neutrones. Y la estructura de las tres fases: vidrio estructural, vidrio orientacional y cristal monoclinico, también concuerda con los resultados experimentales, encontrándose que la mayor discrepancia se produce en el caso del cristal monoclinico, donde la simulación reproduce bien la forma de la función de correlación  $D_{\text{inter}}(r)$ , pero desplazada unos 0.2 Å hacia distancias mayores, lo que puede atribuirse a la menor densidad del cristal simulado. Por lo que a las propiedades dinámicas concierne, también se encuentra que simulación y experimento concuerdan, al menos cualitativamente. Los espectros calculados reproducen el pico bosónico, así como los modos de exceso que aparecen en los vidrios canónico y orientacional respecto al cristal entre 0 y 5 meV, es decir, en el mismo rango mostrado por las curvas obtenidas en el espectrómetro de tiempo de vuelo, IN6.

El análisis de las trayectorias obtenidas muestra que el gran parecido exhibido por el vidrio completamente desordenado y el vidrio orientacional deriva de que ambos forman una red de enlaces de hidrógeno de características similares. La mayor parte de las moléculas se encuentra formando dos enlaces de hidrógeno, uno como aceptora y otro como donante, de modo que aparecen cadenas largas, en cierto modo semejantes a las que existen en el cristal ordenado, aunque más desorganizadas y ramificadas. Esto hace que la estructura a nivel local sea muy semejante en ambos vidrios, como ya habían apuntado los experimentos de difracción, y que guarde también una relación cercana con la exhibida por la fase monoclinica a distancias menores de unos 4–5 Å. La principal diferencia entre las dos fases sin orden orientacional estriba en que la simetría cúbica impone ciertas limitaciones a la geometría de los enlaces de hidrógeno que pueden

formarse. Aunque mínimas, estas restricciones pueden apreciarse en la distribución de energías de los dímeros y hacen que la red de enlaces de hidrógeno del vidrio orientacional sea ligeramente más lábil que la del amorfo. Esto permite que las moléculas ejecuten libraciones de mayor amplitud en el primero que en el segundo, como prueba la caída inicial más pronunciada de las funciones de correlación orientacional,  $C_1^{\text{OH}}(t)$  y  $C_2^{\mu}(t)$ , del vidrio orientacional. Experimentalmente, el hecho de que la capacidad calorífica del vidrio orientacional sea mayor que la del estructural entre 85 K y  $T_g$ , así como la mayor fuerza de la relajación  $\beta$  en aquél, confirman este resultado. También se presentan pruebas de que el origen de esta relajación son libraciones de la molécula o de segmentos de ésta que conllevan un cambio de orientación del momento dipolar total de la molécula. Aunque la distribución de frecuencias de estas libraciones presenta un máximo a frecuencias muy altas, éstos movimientos también se encuentran acoplados con los modos colectivos de menor frecuencia, dando lugar a una banda ancha que permite justificar que sean vistos dentro de la ventana de observación correspondiente a las medidas de relajación dieléctrica.

También se han analizado las contribuciones traslacional y rotacional a la función de dispersión intermedia, confirmándose los resultados anteriores. Así, a 80 K el comportamiento de los dos vidrios es muy parecido, siendo algo más rápida la relajación orientacional en la fase cúbica que en el vidrio canónico, mientras que, a 160 ó 180 K, la activación de los grados de libertad traslacionales en el último hace que sus comportamientos se separen, cayendo mucho más rápidamente  $I_s(Q, t)$  para el líquido que para la fase rotora. Además, se encuentra que el acoplamiento roto-traslacional es más fuerte en el sistema completamente desordenado que en la fase con orden posicional de largo alcance.

Finalmente, se ha estudiado el efecto producido por la presión en la estructura y dinámica de las fases simuladas. Aunque la variación de las propiedades estudiadas frente a la presión concuerda, cualitativamente, con la deducida en el laboratorio, se observan algunas discrepancias, especialmente referidas al vidrio amorfo, que merecen un análisis más detallado y, posiblemente, la realización de nuevos experimentos. Además, el potencial empleado parece exagerar la dependencia del volumen, el desplazamiento cuadrático medio o la densidad de estados vibracionales con la presión, posiblemente debido al uso de un término repulsivo demasiado empinado. En este sentido, resulta interesante la posibilidad que plantean estos resultados de emplear medidas a diversas presiones para refinar los potenciales habitualmente usados en la simulación de líquidos y cristales.

El conjunto de resultados mostrados aquí, junto con los datos experimentales y las simulaciones presentadas en los capítulos anteriores, permiten proponer una visión intuitiva del fenómeno de la transición vítrea en este material. El líquido se caracteriza por

tener una red de enlaces de hidrógeno que se están rompiendo y reformando continuamente, lo que da lugar a diversos procesos de relajación, como se mostró en el capítulo anterior. A medida que se enfría el sistema, su dinámica se ralentiza, aumentando la vida media de los enlaces de hidrógeno. De este modo, por debajo de la temperatura de fusión, si el líquido no ha cristalizado, su viscosidad crece rápidamente y, cerca de la temperatura de transición vítrea, ésta es tan alta que la difusión traslacional se ha detenido casi completamente. Sin embargo, pueden producirse todavía reorientaciones moleculares individuales, pues, a pesar de la alta viscosidad que impide la difusión de masa, todavía existe un volumen libre sustancial que permite la rotación molecular a temperaturas cercanas a  $T_g$ . Así, una molécula podría reorientarse dentro de la caja formada por las moléculas que la rodean, posiblemente rompiendo alguno de sus EH y formando uno nuevo con otra molécula. La situación en este punto sería análoga a la que se da en el cristal plástico, donde tampoco hay movilidad traslacional, pero sí difusión rotacional. La estructura local de éste es muy similar a la del líquido superenfriado, formándose una red de enlaces de hidrógeno muy parecida en los dos casos, por lo que no resulta extraño que la dinámica de ambos cerca de  $T_g$  sea tan semejante. Por debajo de esta temperatura, la congelación de la red de enlaces de hidrógeno se consuma, de modo que el único tipo de movimiento que se mantiene activo son las libraciones moleculares de pequeña amplitud. Nuevamente, resulta esperable que éstas sean muy parecidas en el vidrio canónico y el vidrio orientacional, dando lugar a espectros de susceptibilidad dieléctrica (donde aparece la relajación  $\beta$ ) o de dispersión de neutrones (donde se ve el pico bosónico) casi idénticos. La semejanza entre el comportamiento de las dos fases deriva, por tanto, de la similitud entre sus estructuras locales y del hecho de que la viscosidad sea demasiado alta como para que se produzca la difusión traslacional en el sistema completamente desordenado, de modo que los únicos movimientos que persisten en una y otra son las vibraciones de carácter colectivo y las libraciones o reorientaciones parciales de pequeña amplitud. Las diferencias entre ambas comienzan a ser perceptible al calentar el sistema varios grados por encima de  $T_g$ , donde, a medida que se activan los grados de libertad traslacionales, el líquido superenfriado muestra procesos de relajación mucho más rápidos, como resulta patente al comparar la relajación  $\alpha$  en éste y en la fase rotora a temperaturas mayores de 105 K.

Aunque los resultados obtenidos en la simulación y esta interpretación, basada en las interacciones de enlaces de hidrógeno, resultan plausibles y nos permiten entender de forma intuitiva los procesos relacionados con la transición vítrea y la fenomenología experimental encontrada, hay que señalar aquí que no resulta la única explicación posible a las observaciones experimentales. Así, A. Criado y col. han demostrado que un modelo muy distinto puede reproducir también algunos de los resultados obtenidos mediante dispersión cuasielástica de neutrones para la fase rotora [221, 240]. Estos au-

tores emplean un potencial exponencial para representar las interacciones repulsivas, en lugar del término  $r^{12}$  del potencial OPLS, y en su modelo se representan explícitamente todos los átomos de la molécula y no se utilizan cargas electrostáticas o éstas se apantallan fuertemente, de forma que el momento dipolar de la molécula resulta mucho menor que el correspondiente a la molécula aislada. Con este modelo se predice también de forma adecuada la estructura cristalina de la fase cúbica, obteniéndose un parámetro de red cercano al experimental. Además, se reproducen las fases vítrea y plástica en el mismo intervalo de temperaturas en el que éstas se obtienen experimentalmente. El principal resultado encontrado en las simulaciones realizadas con este potencial es que las moléculas no se orientan de forma completamente isotrópica, sino que presentan unas orientaciones preferentes, en las que el enlace C—O se sitúa a lo largo de una de las aristas de la celda cúbica y el enlace C—C se encuentra aproximadamente en la diagonal del cubo. Entonces, las rotaciones más probables en el cristal plástico son aquellas que dejan los átomos en estas posiciones, esto es, las que llevan los enlaces C—O a las direcciones  $[1\ 0\ 0]$  y los enlaces C—C a las direcciones  $[1\ 1\ 1]$ . El análisis de las trayectorias obtenidas muestra que las rotaciones de  $90^\circ$  alrededor del eje C—O y las rotaciones de  $120^\circ$  alrededor del eje C—C, que cumplen ese criterio, son muy frecuentes, de forma que darían lugar a un ensanchamiento de la señal cuasielástica a 105 K de 0.4 y 0.2 meV, respectivamente [240]. Además, se observan reorientaciones en torno a las direcciones  $[1\ 0\ 0]$  perpendiculares al enlace C—O que se producen con una frecuencia menor,  $\approx 70\ \mu\text{eV}$ , mientras que otras reorientaciones permitidas por la simetría cúbica del cristal no son detectadas, indicando que éstas tienen periodos de, al menos, varios cientos de ps [240]. Estas frecuencias coinciden con las observadas experimentalmente, proporcionando así una visión alternativa de los procesos de relajación que tienen lugar cerca de  $T_g$ . Aunque este modelo no resulta aplicable al líquido (no reproduce bien sus propiedades termodinámicas o el coeficiente de autodifusión), tiene el mérito de mostrar como las interacciones estéricas pueden dar lugar a la misma fenomenología que en nuestras simulaciones se ha atribuido, principalmente, a los enlaces de hidrógeno, esto es, a las componentes electrostáticas del potencial. Por lo tanto, resultaría importante realizar en el futuro más estudios teóricos y experimentales que permitan discriminar sin ambigüedades el papel jugado por un tipo y otro de interacciones, ya sea en el etanol o en sistemas similares.



## Capítulo 8

### Conclusiones y perspectivas

El estudio presentado en esta memoria muestra la riqueza y complejidad de los fenómenos microscópicos que tienen lugar en las distintas fases condensadas del etanol, permitiendo entender mejor las propiedades de las sustancias con enlaces de hidrógeno, su proceso de vitrificación y, por extensión, mejorando el conocimiento de los vidrios en general.

A continuación se resumen las principales conclusiones extraídas de este trabajo:

- El etanol constituye el primer material en el que resulta posible estudiar, bajo las mismas condiciones termodinámicas, dos fases vítreas con distintos grados de desorden (estructural y orientacional). Constituye, por lo tanto, un candidato óptimo para investigar los efectos dinámicos causados por la desaparición del orden de largo alcance posicional u orientacional.
- Nuestro estudio mediante dispersión de neutrones muestra que existe una semejanza remarcable en el comportamiento de las dos fases vítreas, así como en la variación de éste con la temperatura o la presión. Estos resultados han sido confirmados por otras técnicas, como la calorimetría o la relajación dieléctrica, y nos permiten concluir que la pérdida del orden posicional de las moléculas sólo perturba ligeramente la cantidad de modos vibracionales de exceso ya presentes en el vidrio orientacional.
- El estudio de diversos modelos del etanol prueba que la inclusión de los efectos cooperativos en el potencial es necesaria para reproducir las propiedades del etanol real. Sin embargo, en el rango líquido, el uso de un potencial efectivo, en el que se ha incluido un momento dipolar aumentado respecto al de la molécula aislada, resulta suficiente para describir correctamente la estructura y dinámica de este

sistema. Sólo al aplicar este potencial al fluido crítico resulta exagerado ese momento dipolar, haciendo necesario el uso de un dipolo menor o de un modelo en el que esos efectos de polarización se calculen explícitamente.

- Nuestros resultados también prueban que la introducción de la polarización en un modelo simple del etanol, utilizando un solo centro polarizable, no resulta realista, al sobreenfatizar en demasía la variación del dipolo inducido con la temperatura o la densidad. Por lo tanto, una mejora del modelo efectivo requiere la introducción de diversos centros polarizables, que permitan obtener una distribución adecuada de dipolos inducidos.
- En nuestras simulaciones, la transición líquido  $\rightarrow$  vidrio en el etanol se produce en torno a 150 K, siendo la temperatura de transición vítrea experimental 97 K. Este desplazamiento es atribuible al elevado ritmo de enfriamiento, consustancial a la simulación. A pesar de ello, el modelo empleado reproduce bien el salto que se produce en la expansividad térmica al atravesar  $T_g$ , así como la estructura y la dinámica del vidrio real. Puede concluirse, por tanto, que éste reproduce, al menos cualitativamente, los procesos físicos microscópicos existentes en el etanol.
- El análisis de las trayectorias obtenidas indica que, por debajo de aproximadamente 140 K, se produce una divergencia en los tiempos de relajación asociados con diversos movimientos. Esta divergencia está relacionada con la creciente dificultad que las moléculas experimentan para romper los enlaces de hidrógeno al disminuir la temperatura. Se forma así, a unos 100 K, una red “congelada” de enlaces de hidrógeno, pues las moléculas carecen de energía cinética suficiente para romper las barreras que estos representan. Por tanto, éstas se ven obligadas a efectuar vibraciones o libraciones de pequeña amplitud, que no rompen los enlaces, pero que son, posiblemente, el origen de la relajación  $\beta$  y los modos de exceso observados en los vidrios. Entre 100 y 140 K se observa que sí se producen ya “saltos” ocasionales, consistentes en la ruptura de un enlace de hidrógeno y la reorientación parcial de la molécula dentro de la “jaula” formada por sus vecinas para formar un nuevo enlace con alguna molécula próxima. Además, se encuentra que estos movimientos vienen acompañados, muy frecuentemente, por un cambio en la conformación de la molécula, lo que sugiere que la rotación interna actúa como un grado de libertad adicional que permite acomodar y estabilizar la nueva ordenación estructural creada a nivel local por ese salto. Aunque estos procesos ocurren raramente dentro de la ventana temporal de nuestras simulaciones (2 ns), de modo que no dan lugar a una relajación o a una difusión apreciables, permiten entender el hecho de que la relajación estructural se siga observando en escalas

macroscópicas, como muestran las medidas de relajación dieléctrica o el hecho de que el salto en la capacidad calorífica no se produzca hasta los 97 K.

- El estudio mediante dinámica molecular de las propiedades dieléctricas del etanol líquido indica que el modelo empleado subestima la constante dieléctrica estática y los tiempos de correlación dieléctricos. Aún así, éste reproduce de forma cualitativa todas las observaciones experimentales, como los tres procesos de Debye observados en los alcoholes líquidos y descritos en la literatura. Además, es capaz de describir semicuantitativamente la variación con la temperatura de los tiempos de relajación asociados a estos procesos y se ha señalado además la posible relación existente entre ellos y las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  observadas en el líquido superenfriado y el vidrio.
- Se han analizado también las reorientaciones individuales, comparando los resultados de la simulación con los de resonancia magnética nuclear e investigando la relación entre la dinámica reorientacional individual y colectiva. El modelo empleado reproduce semicuantitativamente los tiempos de relajación obtenidos en el laboratorio y su variación en función de la temperatura. Además, permite confirmar la naturaleza anisotrópica de las rotaciones moleculares y la influencia del estado de enlace de hidrógeno de la molécula en su reorientación. Estos resultados permiten concluir que los tiempos de relajación obtenidos a través de medidas dieléctricas representan sólo una media sobre diversos procesos que tienen lugar con tiempos de correlación similares, siendo imposible atribuir cada uno de ellos a un único tipo de movimiento.
- Finalmente, el potencial simple aquí utilizado también predice bastante bien la estructura y dinámica de las dos fases con orden posicional (cristal monoclinico y cristal plástico/vidrio orientacional). La semejanza entre las propiedades del vidrio orientacional y el vidrio amorfo deriva del hecho de que ambos presentan una estructura local muy parecida. En el primero también se forma una extensa red de enlaces de hidrógeno, de modo que, por debajo de la temperatura de transición vítrea, los únicos modos que se mantienen activos son las vibraciones colectivas y las libraciones moleculares de pequeña amplitud, como en el caso del vidrio amorfo. La semejanza en el entorno local y en el tipo de interacciones que establecen las moléculas vecinas entre sí hace que estos movimientos sean muy similares en ambos vidrios, dando lugar a una relajación  $\beta$  y unos modos de exceso casi idénticos, como antes se indicó. Aún así, los datos de la simulación indican que los enlaces de hidrógeno que se forman en la fase cúbica son ligeramente menos fuertes que los que se forman en el vidrio, lo que hace que la amplitud de las vibraciones sea mayor en el vidrio orientacional y permite entender los resultados experimentales



(mayor fuerza de la relajación  $\beta$  en el vidrio orientacional que en el amorfo, así como mayor capacidad calorífica en el primero entre 85 y 95 K). A temperaturas en torno a  $T_g$ , algunas moléculas tienen ya suficiente energía como para romper alguno de esos enlaces, reorientándose parcialmente, aunque sin salir de la “jaula” formada por sus vecinas, y dando lugar a la señal cuasielástica observada mediante dispersión de neutrones. En este punto, donde la viscosidad es todavía demasiado alta como para que empiece a producirse la difusión, el comportamiento del líquido superenfriado y el de la fase rotora continúan mostrando semejanzas sorprendentes. Sin embargo, si se aumenta más la temperatura, los grados de libertad traslacional comienzan a activarse, haciendo que los tiempos de relajación estructural de los dos sistemas se separen. Así, por encima de unos 110 K, el tiempo de relajación estructural determinado a partir de medidas dieléctricas es un orden de magnitud menor en el líquido superenfriado que en el cristal plástico.

Aunque creemos que con este trabajo hemos añadido una piedra más al edificio formado por el conjunto de teorías, experimentos y simulaciones sobre la transición vítrea, aportando una contribución interesante sobre la influencia del orden posicional y orientacional en ella, hemos de reconocer que la comprensión profunda de los procesos de relajación en líquidos superenfriados y vidrios sigue siendo un problema sin resolver. Además, entre las cuestiones que se han planteado en esta memoria, hay algunas que todavía permanecen abiertas y aún han de ser objeto de futuras investigaciones. Entre ellas, conviene destacar tres:

- El origen de los modos de exceso o el pico bosónico. Aunque en esta memoria se han dado algunos argumentos cualitativos sobre la posible relación de los diversos movimientos encontrados por debajo de  $T_g$  con esos modos, sería necesario realizar un análisis de los modos normales instantáneos, determinando qué tipo de movimientos dan lugar realmente a los modos que aparecen a frecuencias comparables con la del pico bosónico y qué átomos participan en ellos. Resultaría especialmente interesante comprobar qué semejanza guardan los modos hallados en el etanol con los observados en vidrios de naturaleza muy diferente:  $B_2O_3$  [235],  $SiO_2$  [236] o  $ZnCl_2$  [237].
- También es necesario estudiar en mayor detalle la influencia de las fuerzas electrostáticas o de van der Waals en las propiedades obtenidas. Como se mostró en el capítulo 7, dos modelos muy diferentes permiten reproducir razonablemente bien la estructura y dinámica de la fase cúbica. Es necesario, por lo tanto, diseñar experimentos que nos permitan discriminar entre uno y otro, permitiéndonos mejorar nuestro conocimiento sobre el papel jugado por los distintos tipos de interacciones y refinar de este modo los potenciales habitualmente utilizados.

- Finalmente, hay que hablar de las limitaciones computacionales. Aunque durante este trabajo se ha realizado un vasto esfuerzo para obtener resultados fiables sobre los procesos de relajación de las distintas fases, resulta obligado reconocer que existen limitaciones importantes y, hoy por hoy, insuperables. Así, resulta imposible obtener un vidrio enfriando la fase líquida a un ritmo comparable al utilizado en los experimentos, por lo que cabe preguntarse entonces en qué medida el vidrio simulado es representativo del vidrio real. Aunque la semejanza en las propiedades entre uno y otro nos indica que este problema no afecta enormemente a los resultados obtenidos, sí conviene no olvidar que pueden existir pequeñas diferencias debidas a este factor (véase el apéndice B). Además, como se mostró en el capítulo 6, algunas propiedades colectivas, como la relajación dieléctrica, resultan sumamente difíciles de evaluar, debido a la necesidad de realizar simulaciones muy largas para poder alcanzar la precisión estadística necesaria. Si a ello unimos el rápido incremento en los tiempos de relajación a medida que nos acercamos a  $T_g$ , resulta claro que no es posible explorar mediante simulación esos procesos y que la magnitud de los tiempos involucrados (del orden de segundos) mantendrá en vigor esta limitación durante muchos años.

A pesar de estas y otras dificultades relacionadas con la complejidad de los fenómenos involucrados en la relajación vítrea, los avances realizados en la última década, tanto teóricos como experimentales, permiten ser optimista e imaginar que en un futuro cercano seguirán produciéndose grandes progresos que nos acerquen a comprender mejor el problema de la relajación en los líquidos y vidrios, uno de los más antiguos y estudiados de la física y la química de la materia condensada.



## Apéndice



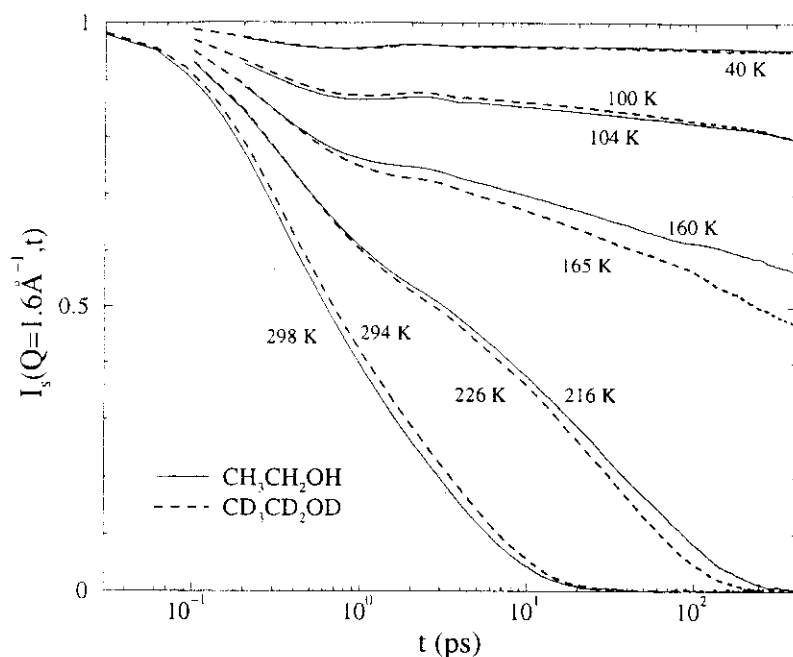
# Apéndice A

## Etanol deuterado e hidrogenado

Todas las simulaciones presentadas en este trabajo se han realizado empleando el modelo correspondiente al etanol hidrogenado, mientras que, por lo que respecta a los resultados experimentales, algunos de ellos se obtuvieron con muestras hidrogenadas y otros con muestras deuteradas.

Aunque la dinámica de ambos sistemas ha de ser similar, se sabe que la estructura de enlaces de hidrógeno en el agua pesada,  $D_2O$ , es más estable que en el agua normal,  $H_2O$ , lo que se refleja en diversas propiedades termodinámicas [241]. Y para el metanol, Shirota y col. han encontrado que los tiempos de solvatación aumentan en un 10 y un 5% al deutar el hidrógeno hidroxílico o el grupo metilo, respectivamente [242]. Este efecto se atribuye a la reducción de las frecuencias de vibración intermoleculares que se produce al sustituir el hidrógeno por el deuterio. Esto hace que el proceso de formación o ruptura de enlaces de hidrógeno sea más lento en el líquido deuterado, de modo que los movimientos moleculares o cooperativos se ralentizan. Además, se produce un cambio en la constante de fricción, que da lugar también a un enlentecimiento de la dinámica con la deuteración [242] y, recientemente, también se ha postulado la existencia de efectos cuánticos como origen de las pequeñas diferencias que se observan entre los factores de estructura electrónicos del metanol normal y el metanol deuterado [243].

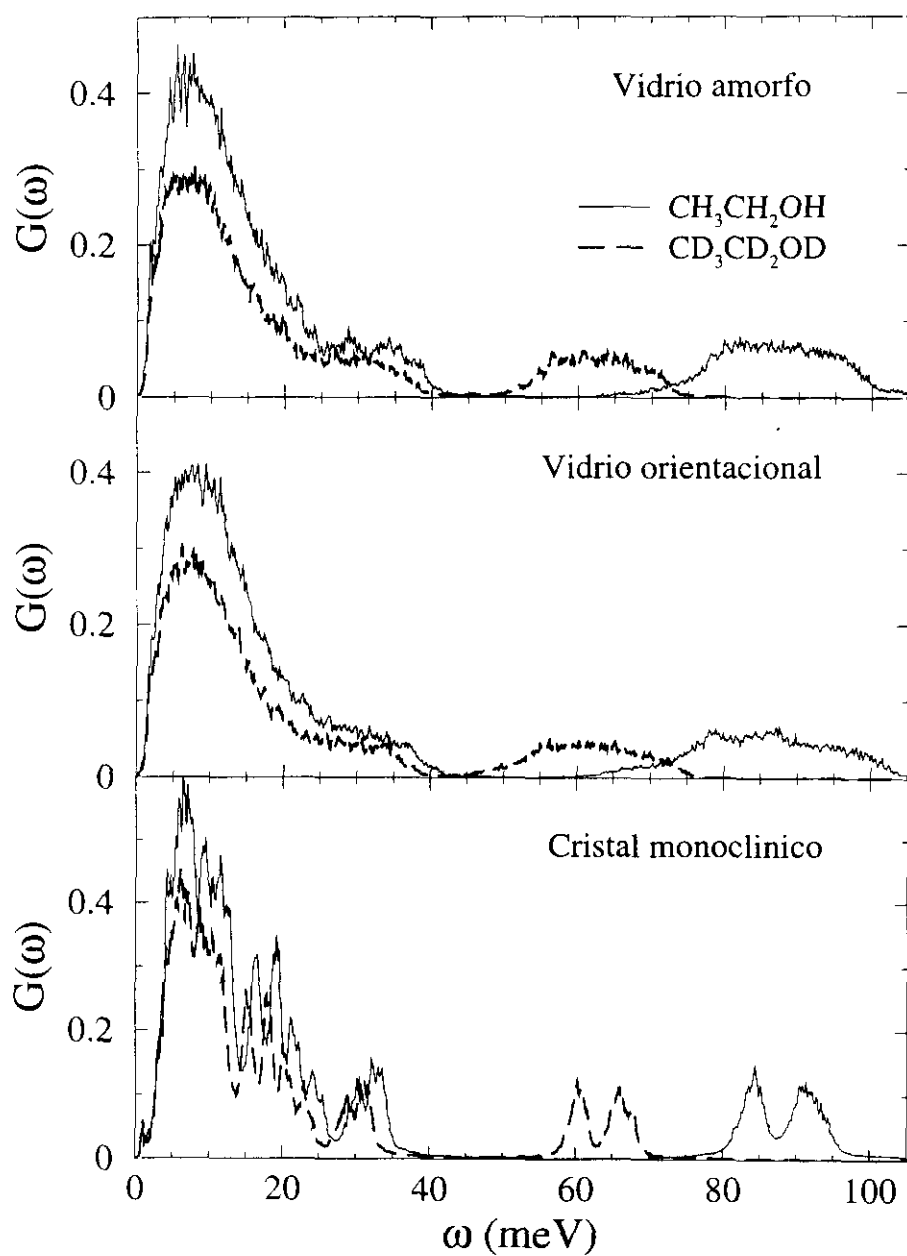
En los experimentos de dispersión de neutrones resulta prácticamente imposible determinar cuál es el efecto inducido por la deuteración, pues las secciones coherente e incoherente de los dos isótopos son muy distintas, de modo que al utilizar uno u otro se están midiendo propiedades diferentes (con el compuesto hidrogenados vemos, fundamentalmente, la dinámica de partícula única y con el deuterado, la estructura y la dinámica colectiva). Por lo que respecta a la dinámica molecular, en las simulaciones clásicas aquí realizadas, el único efecto de la deuteración es alterar las propiedades inerciales de la molécula y como se ha empleado la aproximación del átomo unido, dicho efecto resulta muy pequeño en nuestro caso, como muestra la figura A.1. En ella se



**Figura A.1:** Función de dispersión intermedia de partícula única en el etanol hidrogenado (línea continua) y deuterado (línea a trazos) a varias temperaturas.

representan las funciones de dispersión intermedia obtenidas para el etanol hidrogenado y el etanol deuterado a varias temperaturas. Las diferencias entre las curvas correspondientes al  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  y al  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$  son causadas únicamente por la diferencia de unos cuantos grados en la temperatura de las simulaciones realizadas en uno u otro caso, pero no se distingue ningún rasgo que pueda achacarse a la sustitución isotópica y, en particular, no llega a observarse que la dinámica del compuesto deuterado sea más lenta.

La mayor diferencia entre los dos isótopos se encuentra en la distribución de frecuencias vibracionales, como puede verse en la figura A.2. La banda que aparece a frecuencias bajas apenas experimenta cambios en los dos vidrios, aunque en el cristal, por encima de 10 meV, sí que se aprecia un desplazamiento de los picos hacia frecuencias menores. Y la banda asociada con la libración del hidrógeno hidroxílico experimenta, como cabía esperar, un gran cambio, reduciéndose la frecuencia de libración en unos 25 meV en todos los casos. Experimentalmente, en el espectro de infrarrojos del etanol hidrogenado vítreo y cristalino se observan una banda ancha o tres picos, respectivamente, en torno a  $740\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 90\text{ meV}$ ). Estos picos, que no se ven en el monómero, al deuterar la muestra se desplazan a frecuencias unos  $200\text{ cm}^{-1}$  menores, lo que podría interpretarse como una validación de las frecuencias de libración dadas por el modelo. Sin embargo, la presencia de los modos intramoleculares dificulta la comparación entre experimento y simulación y, en ese mismo trabajo, sus autores atribuyen esos picos a la torsión del grupo COH [244].



**Figura A.2:** Densidad de estados vibracionales en el etanol hidrogenado (línea continua) y deuterado (línea a trazos) para el vidrio (arriba), el vidrio orientacional (centro) y el cristal monoclinico (abajo) a 80 K.





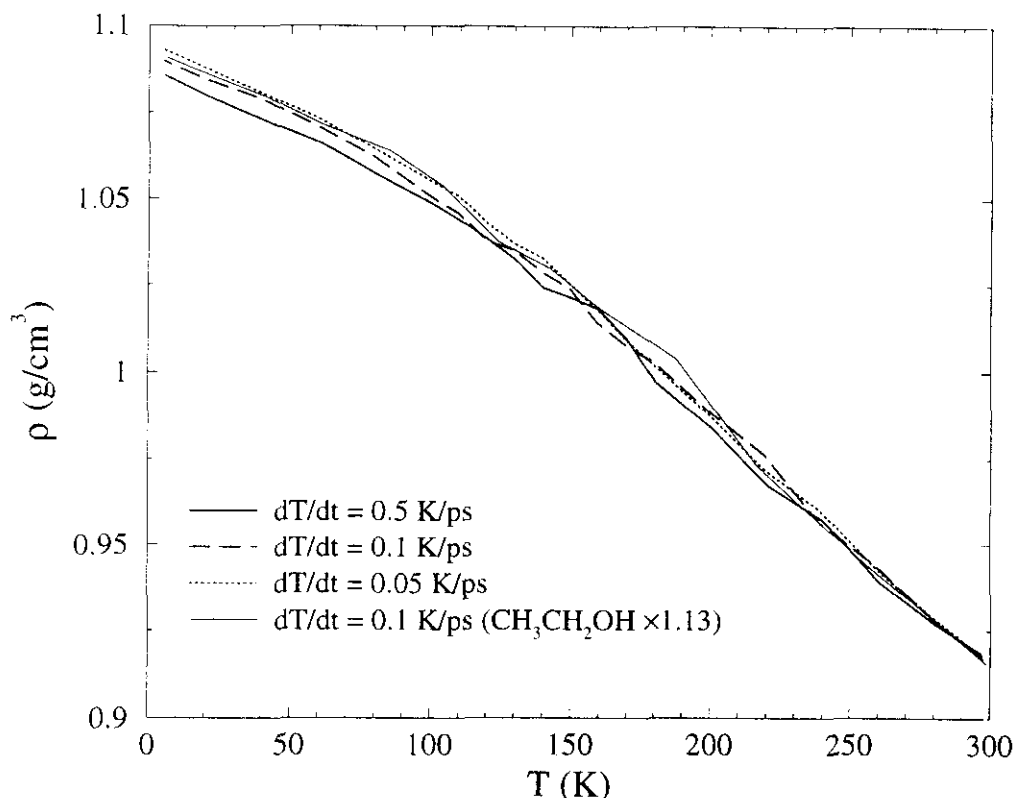
## Apéndice B

### Ritmo de enfriamiento

En el capítulo 3 se indicó que la temperatura de transición vítrea y las propiedades del sistema por debajo de  $T_g$  pueden depender de su historia térmica y, especialmente, del ritmo de enfriamiento empleado. Y como se mostró en el capítulo 5, el ritmo de enfriamiento obligadamente alto que es necesario utilizar en la simulación es la razón de que la transición a un régimen no ergódico se produzca a temperaturas mucho mayores que las halladas mediante calorimetría, donde tanto los ritmos de enfriamiento o calentamiento como la ventana de observación del experimento resultan varios ordenes de magnitud mayores que en la simulación.

Los efectos del ritmo de enfriamiento en las propiedades de los vidrios simulados no han sido muy estudiados, aunque recientemente W. Kob y col. han investigado en detalle su influencia en las simulaciones de vidrios [245, 246]. Para estudiar como afecta este fenómeno a nuestros resultados, hemos realizado tres series de simulaciones independientes, en las que, partiendo de configuraciones distintas correspondientes al etanol deuterado a temperatura ambiente, se ha enfriado el sistema a presión constante (0.8 kbar), empleando diversos ritmos de enfriamiento: 0.5, 0.1 y 0.05 K/ps. En la figura B.1 se muestra la variación de la densidad con la temperatura para esas tres series, junto con la curva obtenida para el etanol normal enfriado a 0.1 K/ps (ver capítulo 5), la cual se ha escalado por la diferencia de masas entre los compuestos deuterado e hidrogenado.

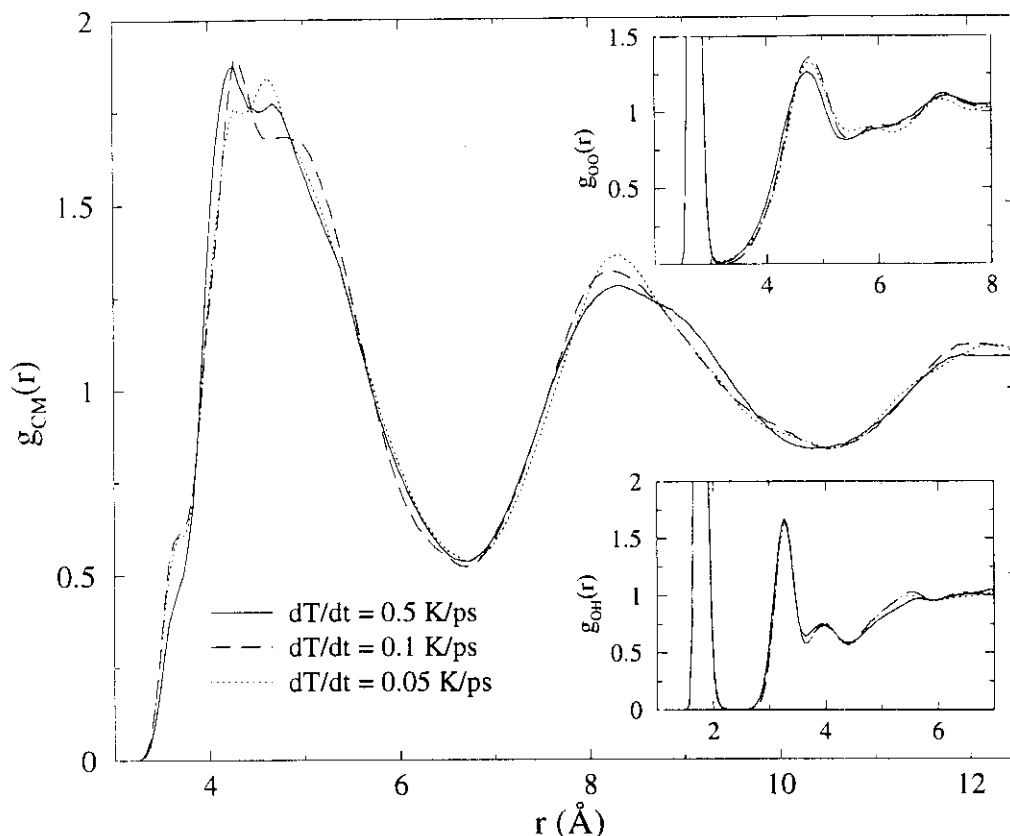
Aunque no llega a apreciarse un posible cambio en la temperatura de transición vítrea, pues todos los ritmos de enfriamiento usados continúan siendo muy elevados y sólo puede verse la existencia de un amplio rango de transformación, sí resulta evidente que la densidad del vidrio muestra una clara dependencia, pequeña pero inequívoca, con el ritmo de enfriamiento usado para obtenerlo. Así, cuanto más despacio se enfría el líquido, más denso resulta el vidrio obtenido. De todos modos, ese cambio es mínimo y la densidad del vidrio obtenido a 0.05 K/ps resulta solamente un 1% mayor que la del obtenido con  $dT/dt = 0.5$  K/ps, es decir, enfriado 10 veces más rápido.



**Figura B.1:** Variación de la densidad con la temperatura para distintos ritmos de enfriamiento.

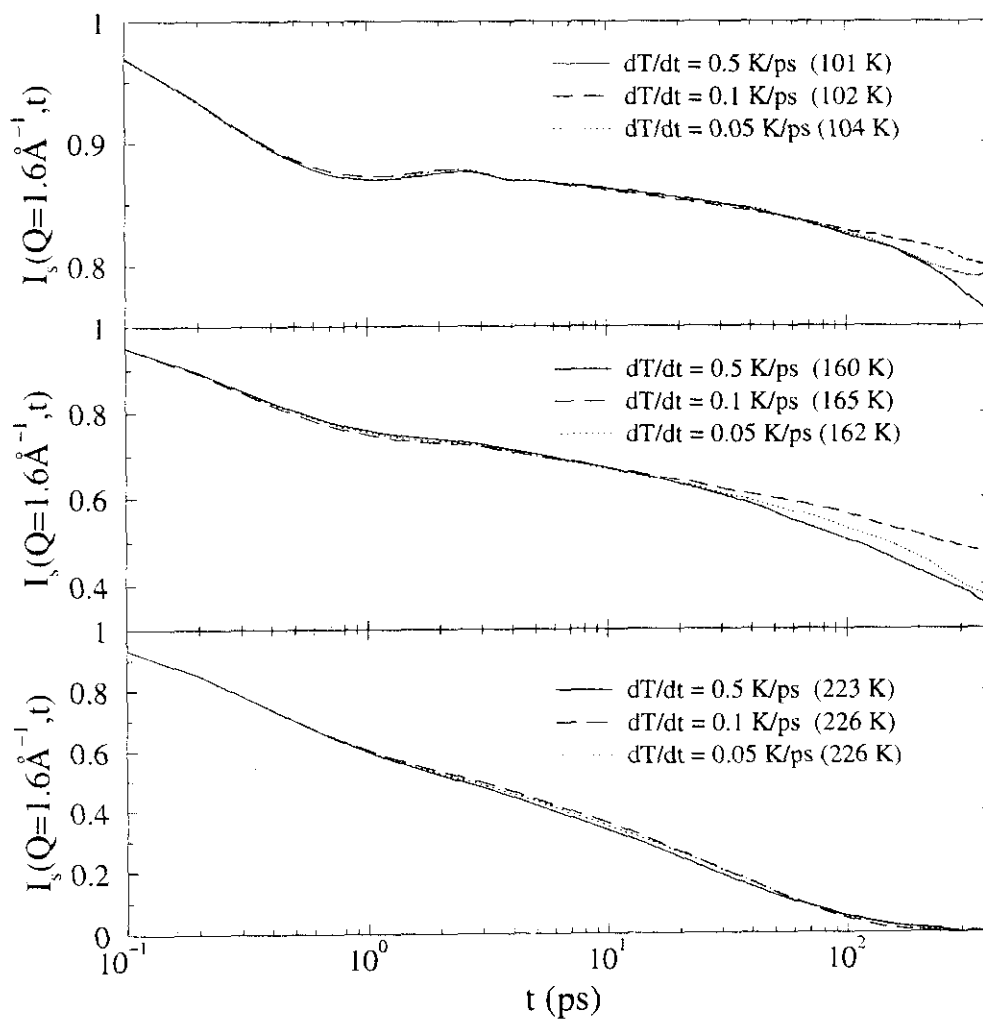
En la figura B.2 se muestran las funciones de distribución radial (centros de masas y pares OO y OH) correspondientes a los tres vidrios obtenidos a 80 K. Como puede verse, no se producen grandes cambios en la estructura, aunque sí se observa que el hombro que aparece a 3.6 Å es más pronunciado en los dos vidrios enfriados más lentamente y que la altura del segundo pico de la distribución de los centros de masas parece aumentar ligeramente a medida que se enfría el líquido más despacio, lo que puede interpretarse como una señal del mayor grado ordenamiento que el sistema alcanza al tener más tiempo para reorganizarse tras un descenso de la temperatura. Sin embargo, en las  $g(r)$  parciales no destaca ninguna característica que pueda correlacionarse claramente con esta observación.

Por lo que respecta a la dinámica, en la figura B.3 se presentan las funciones de dispersión de partícula única obtenidas a tres temperaturas diferentes. Estos datos se obtuvieron a partir de varias simulaciones de 820 ps, en las que las configuraciones iniciales corresponden a las alcanzadas en las tres series de enfriamiento. A 226 K, los resultados proporcionados por las tres simulaciones son muy semejantes, como corresponde a un sistema ergódico. En cambio, a 160 y 100 K ya se observan algunas diferencias que sí pueden intentar atribuirse a los distintos ritmos de enfriamiento usados para conseguir



**Figura B.2:** Funciones de distribución radial obtenidas con distintos ritmos de enfriamiento (ver leyenda). La figura grande muestra la distribución correspondiente a los centros de masas moleculares y en los dos recuadros interiores se enseñan las funciones parciales correspondientes a los pares OO y OH.

la configuración inicial, aunque resulta difícil desligarlas del error estadístico de los datos. Así, el hecho de que la curva correspondiente al sistema enfriado más rápidamente decaiga más deprisa, puede interpretarse como la consecuencia de que el sistema ha caído en un mínimo de mayor energía que el alcanzado al enfriarlo más lentamente, de modo que se encontraría en una configuración algo más inestable y mostraría una tendencia a relajarse mayor. El que las diversas curvas diverjan antes a 160 K que a 100 K, puede deberse a que esas diferencias de comportamiento sólo conciernen a la relajación estructural, mientras que el régimen inicial, en el que la molécula se mueve sin salir de la caja formada por sus vecinas, es análogo en los tres casos y no depende mucho de la historia térmica. Sin embargo, el hecho de que la la relajación más lenta corresponda al sistema enfriado a un ritmo intermedio arroja ciertas dudas sobre las conclusiones anteriores, de modo que sería necesario realizar un estudio más profundo, mejorando la calidad estadística de estos resultados, para poder confirmar la posible relación entre los tiempos de relajación asociados al proceso  $\alpha$  y la historia térmica del sistema.



**Figura B.3:** Funciones de dispersión intermedia de partícula única,  $I_s(Q, t)$ , para tres sistemas con distinta historia térmica (ver leyenda y texto).

## Apéndice C

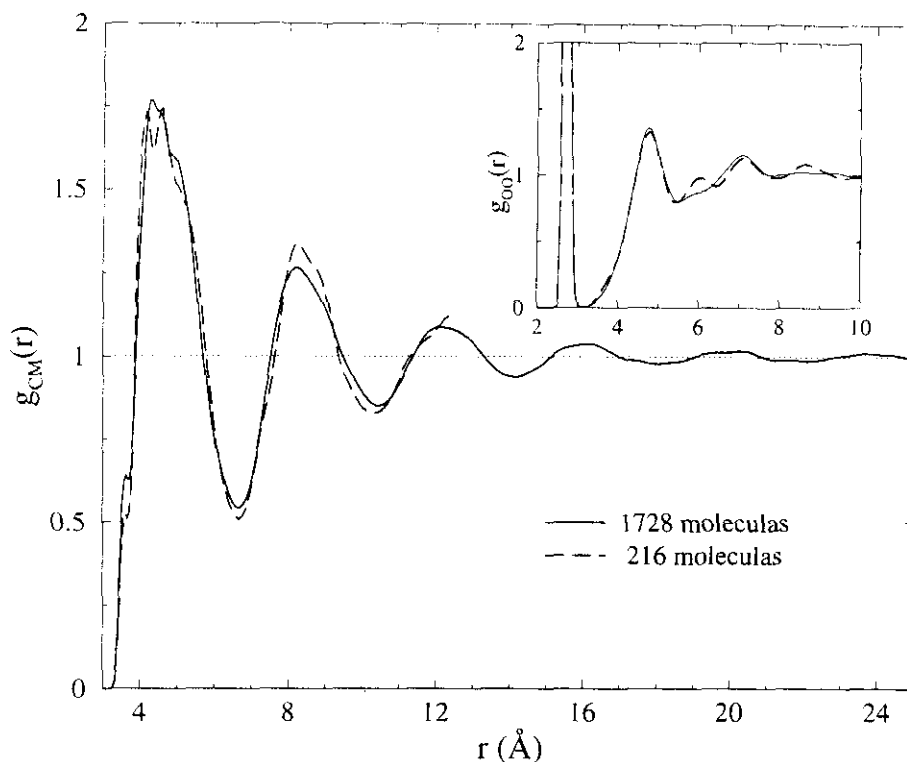
### Tamaño del sistema

El efecto del tamaño finito de los sistemas estudiados mediante dinámica molecular en relación con las propiedades vítreas ha sido claramente puesto de manifiesto por Lewis y Wahnström para el ortoterfenilo [193] y por Horbach y col. para la sílice [247]. En ambos estudios se muestra que existen perturbaciones locales que pueden propagarse a lo largo de todo el sistema y reaparecer a causa de las condiciones periódicas de contorno, dando lugar a una señal adicional en las funciones de correlación estudiadas. En particular, este efecto es el causante de las oscilaciones que se ven en la función de dispersión intermedia de partícula única a unos pocos ps [193, 247]. Se trata, posiblemente, de ondas acústicas con un pequeño valor de  $Q$ , pues los modos de menor longitud de onda están fuertemente amortiguados\*, que atraviesan la celda de simulación en un tiempo  $L/c$ , donde  $L$  es la longitud de la caja y  $c$  la velocidad del sonido en el sistema. Además, debido a los efectos no lineales, pueden acoplarse con otros modos y dar lugar también a un eco en las funciones correspondientes a valores de  $Q$  mayores [247].

En nuestro caso, utilizando la velocidad del sonido determinada en el capítulo 5, tendríamos que ese tiempo de recurrencia es de poco más de 1 ps, es decir, coincide con el máximo que se observa en la función de autocorrelación de la densidad atómica (véanse las figuras 5.22 y 7.18). Para comprobar si ese máximo es debido únicamente a este efecto de tamaño finito, realizamos una simulación a 80 K empleando una caja de simulación dos veces más larga que la anterior en cada dirección del espacio, de modo que el sistema contiene ahora 1728 moléculas en lugar de 216. La configuración inicial se obtuvo replicando una de las configuraciones antes obtenidas y, a continuación, se equilibró a 200 K durante 100 ps y se realizó una simulación de 400 ps. En ese intervalo, la función de correlación  $I_s(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)$  decae a cero, de modo que podemos considerar que el nuevo sistema se encuentra totalmente equilibrado y no guarda memoria de su

---

\*Recuérdese la figura 5.24, donde se mostró que sólo para el menor vector de onda accesible en la simulación existe un pico de Brillouin bien definido.

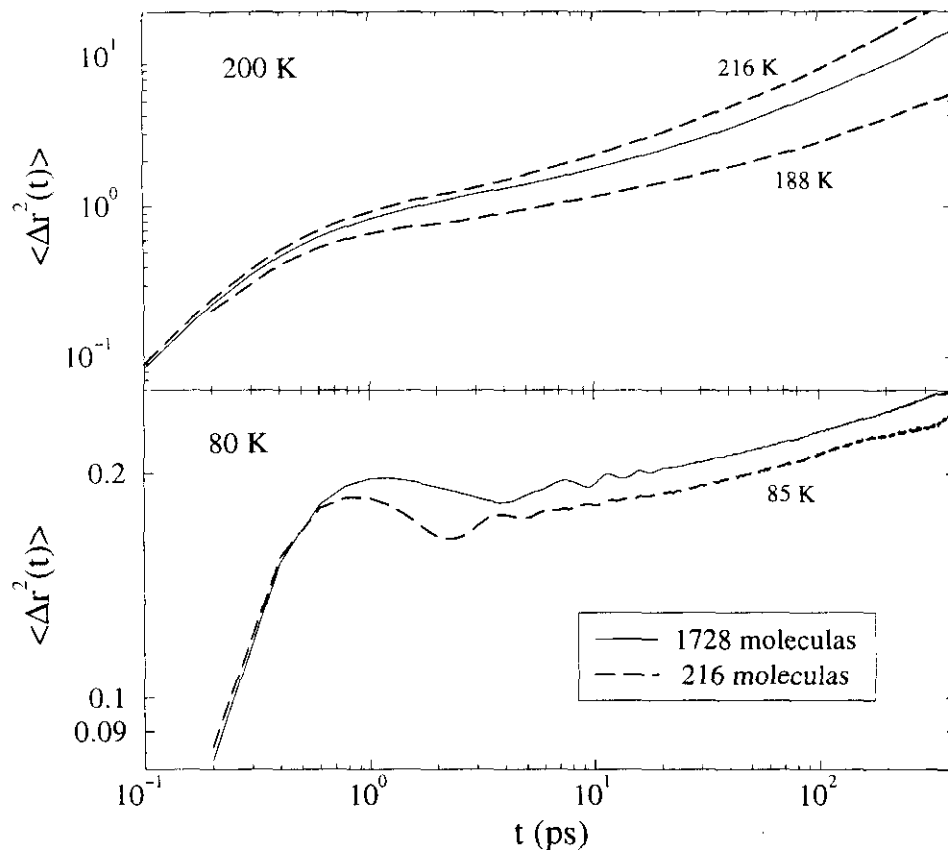


**Figura C.1:** Función de distribución radial de los centros de masa,  $g_{CM}(r)$ , para el sistema con 1728 moléculas (línea continua) y el sistema con 216 moléculas (línea a trazos). El recuadro interior muestra la función de distribución radial parcial,  $g_{OO}(r)$ .

origen. Posteriormente, se enfrió la muestra desde 200 hasta 80 K a un ritmo  $dT/dt \approx 0.2$  K/ps, se equilibró a esta temperatura durante 1200 ps y, finalmente, realizamos una simulación de 820 ps.

En la figura C.1 se muestran las funciones de distribución radial de los centros de masas correspondientes al sistema grande y al sistema pequeño. Como puede apreciarse, la estructura de ambos es similar y, aunque se observa alguna diferencia en la altura del segundo pico de  $g_{CM}(r)$  o en torno a 6 Å en  $g_{OO}(r)$ , estas discrepancias son atribuibles a los ritmos de enfriamiento empleados en uno y otro caso, como se probó en el apéndice anterior. Por otra parte, en la curva correspondiente al sistema mayor se aprecia ahora claramente la progresiva pérdida de correlación entre las posiciones de los centros de masa, aunque ésta se extiende hasta distancias superiores a los 20 Å.

Los desplazamientos cuadráticos medios del líquido y el vidrio para ambos sistemas se presentan en la figura C.2. En la parte superior de la figura se muestra el resultado obtenido a 200 K con el sistema formado por 1728 moléculas, comparándolo con los desplazamientos cuadráticos medios del sistema menor a dos temperaturas cercanas. Como puede verse, el tamaño de la muestra no parece afectar la dinámica traslacional

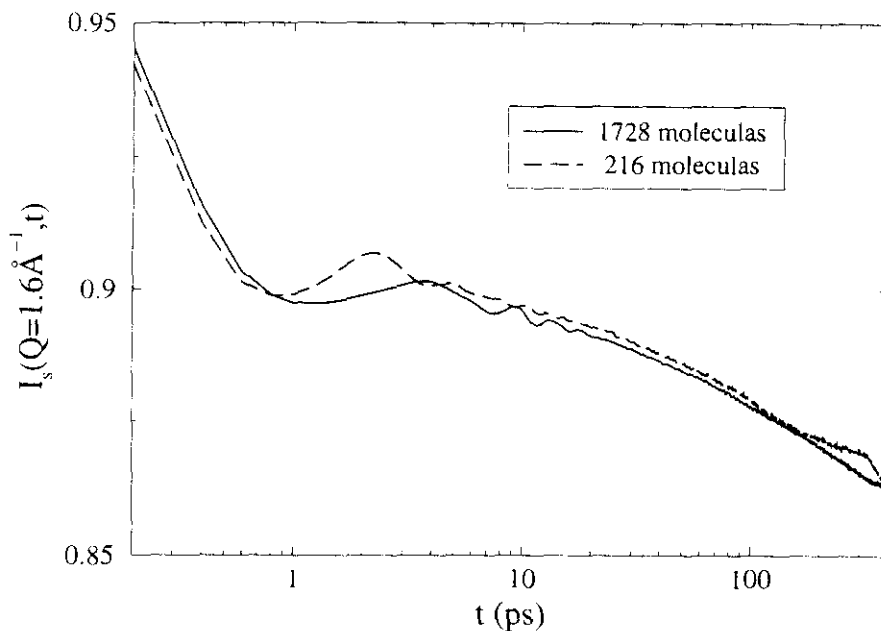


**Figura C.2:** Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas para el sistema con 1728 moléculas (línea continua) y el sistema con 216 moléculas (línea a trazos), a 200 K (arriba) y 80 K (abajo).

del líquido. En cambio, el resultado es muy diferente en el caso del vidrio, mostrado en la parte inferior de la figura. Ahora, las dos curvas coinciden inicialmente, pero muestran un comportamiento claramente distinto por encima de 0.6 ps. De forma enteramente análoga a lo que sucede en el caso de la sílice [247], encontramos que en el sistema más grande  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  es mayor y el máximo que se observa se hace menos pronunciado y se desplaza hacia tiempos mayores.

En la figura C.3 se muestra la función de dispersión intermedia de partícula única para los dos sistemas, cuyo comportamiento coincide con los datos de simulaciones previas [193, 247]. Así, la oscilación que se observa en el sistema pequeño a  $t \approx 2$  ps, aparece en torno a 4 ps en el sistema grande y mucho más amortiguada. Se trata, por lo tanto, de un claro efecto debido al tamaño finito de la caja de simulación que es necesario tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos. En el sistema grande, aunque la magnitud de este efecto de recurrencia se ha reducido, continúan existiendo ondas sónicas que se propagan a través del sistema, como muestran las oscilaciones

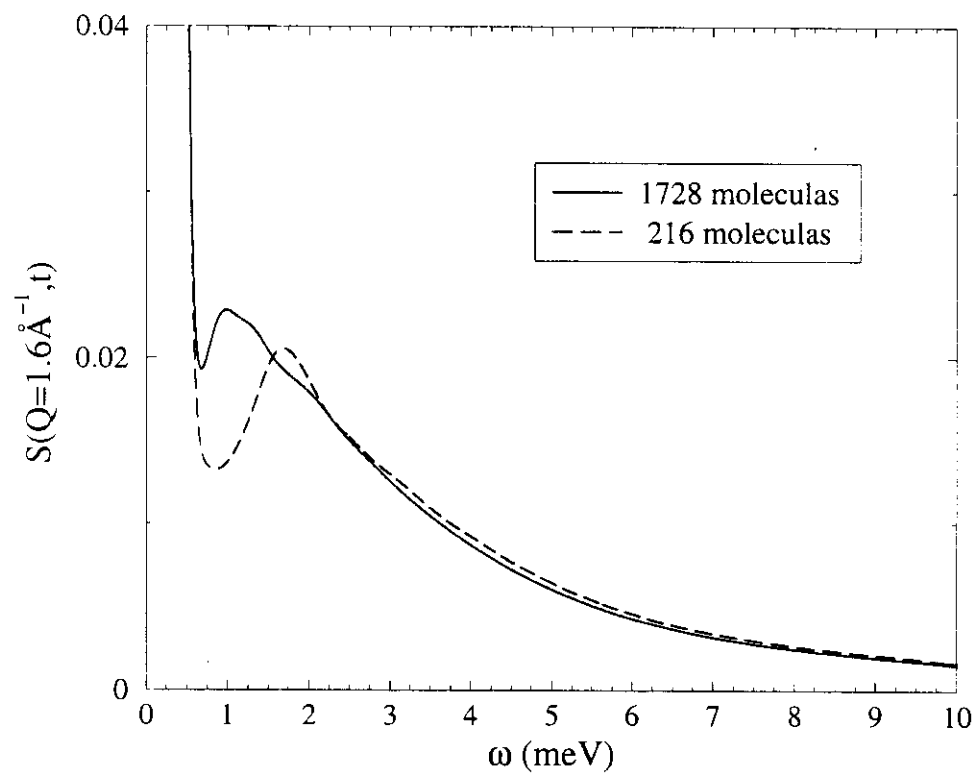




**Figura C.3:** Funciones de dispersión intermedia de partícula única,  $I_s(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)$ , para la muestra vítrea con 1728 moléculas (línea continua) y el vidrio formado por 216 moléculas (línea a trazos).

claramente visibles entre unos 4 y 20 ps en la función de autocorrelación de densidades atómicas.

En su trabajo, Horbach y col. estudian cuatro muestras de tamaños diferentes y concluyen que, para la sílice vítrea, el mínimo local que aparece antes del comportamiento oscilatorio es un rasgo real, pues está presente en las cuatro. Además, relacionan su existencia con el pico bosónico [247]. Para intentar comprobar este último punto, hemos calculado el factor de estructura dinámico,  $S(Q, \omega)$ , para ambos sistemas, el cual se muestra en la figura C.4. El resultado obtenido nos indica que el máximo que aparecía en el sistema pequeño a  $\approx 1.8 \text{ meV}$ , y que ahora, en el sistema mayor, aparece cerca de  $1 \text{ meV}$ , está relacionado con esas ondas que atraviesan la caja de simulación. Así, al doblarse el tiempo de recurrencia al emplear una celda dos veces más largas, el pico se corre a una frecuencia unas dos veces menor y se hace menos pronunciado. Se trata, por lo tanto, de un artefacto de la simulación. A pesar de esto, la distribución de frecuencias por encima de  $2 \text{ meV}$  es muy similar en los dos casos, indicando que, salvo ese pico, el modelo empleado reproduce bien los modos de exceso que aparecen en el vidrio. De hecho, teniendo en cuenta que ese pico prominente es un efecto artificial, el acuerdo entre simulación y experimento resulta aún mejor. Sin embargo, por el momento nuestros resultados no permiten establecer ninguna relación entre el mínimo de la función intermedia o cualquier otro rasgo de ésta y el pico bosónico o los modos de exceso que se ven en su espectro.



**Figura C.4:** Factor de estructura dinámico,  $S(Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}, t)$  para la muestra vítrea con 1728 moléculas (línea continua) y el vidrio formado por 216 moléculas (línea a trazos).



## Apéndice D

### Modelo con todos los átomos

En este apéndice se presentan algunos resultados obtenidos con un campo de fuerzas que incluye explícitamente todos los átomos de la molécula de etanol. Con ello, pretendemos comprobar cuál es el efecto de incluir todos los hidrógenos en el modelo utilizado para el etanol, así como determinar la influencia del acoplamiento de las vibraciones internas de la molécula con su dinámica global, pues ahora se ha empleado un potencial completamente flexible.

El modelo elegido para realizar este trabajo es el llamado OPLS-AA (OPLS All-Atom), pues ha sido desarrollado por W. L. Jorgensen y col. [126] siguiendo el mismo procedimiento usado en la creación del modelo OPLS original, que hemos utilizado a lo largo de este trabajo y que en este apéndice llamaremos, para diferenciarlo del nuevo potencial, OPLS-UA (OPLS United-Atom), siguiendo la notación de Jorgensen. La forma de representar las interacciones intermoleculares en este modelo es exactamente la misma que se utilizó antes, es decir, las fuerzas dispersivas se modelan mediante un potencial de Lennard-Jones y se asigna una determinada carga a cada átomo. También se emplea esta forma para tratar las interacciones intramoleculares entre pares de átomos separados por tres o más enlaces, escalada por un factor 0.5 para el caso de las interacciones 1-4. Además, existen otras interacciones intramoleculares asociadas a las vibraciones de tensión y flexión y a los modos torsionales, las cuales se representan mediante un potencial armónico para las vibraciones y una serie de Fourier para las torsiones. Los parámetros adecuados para el etanol se recogen en las tablas D.1 a D.3.

Con este potencial, realizamos dos simulaciones cortas (40 ps de equilibrado y 40 ps de producción) a 298 y 226 K, empleando condiciones muy semejantes a las ya descritas (apartado 4.3), con la salvedad de que ahora no se ligaron las longitudes y ángulos de enlace y se empleó un paso de tiempo de 1 fs. Los resultados termodinámicos de estas dos simulaciones se resumen en la tabla D.4, donde se comparan con los resultados dados por el potencial OPLS-UA para condiciones similares (capítulo 4, sección 4.4).

**Tabla D.1:** Parámetros correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión en el modelo OPLS-AA.

$$U_{\text{tens}} = \sum_{\text{enlaces}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2, \quad U_{\text{flex}} = \sum_{\text{angulos}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2.$$

Tipo	$r_{\text{eq}}$ (Å)	$K_r$ (kJ/mol)	Tipo	$\theta_{\text{eq}}$ (°)	$K_\theta$ (kJ/mol)
C — H	1.090	2845.120	H — C — H	107.8	276.144
C — C	1.529	2242.624	H — C — C	110.7	313.8
C — O	1.410	2677.760	C — C — O	109.5	418.4
O — H	0.960	4627.504	H — C — O	109.5	418.4
			C — O — H	108.5	460.24

**Tabla D.2:** Parámetros correspondientes a las torsiones en el modelo OPLS-AA (en kJ/mol).

$$U_{\text{tors}} = \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_1}{2}(1 + \cos\phi) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\phi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\phi).$$

Tipo	$V_1$	$V_2$	$V_3$
H — C — C — H	0.0	0.0	1.330512
H — C — C — O	0.0	0.0	1.958112
C — C — O — H	-1.489504	-0.728016	2.058528
H — C — O — H	0.0	0.0	1.8828

**Tabla D.3:** Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas atómicas correspondientes a cada átomo en el modelo OPLS-AA.

Átomo	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kJ/mol)	$q$ (e)
H (CH <sub>3</sub> )	2.50	0.12552	0.060
H (CH <sub>2</sub> )	2.50	0.12552	0.060
C (CH <sub>3</sub> )	3.50	0.276144	-0.180
C (CH <sub>2</sub> )	3.50	0.276144	0.145
O	3.12	0.71128	-0.683
H <sub>O</sub> (OH)	0.0	0.0	0.418

**Tabla D.4:** Comparación de los resultados termodinámicos obtenidos con los modelos OPLS-UA y OPLS-AA.

Propiedad	OPLS-AA	OPLS-UA	OPLS-AA	OPLS-UA
$T$ (K)	298.2	291.1	226.2	223.3
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.785	0.785	0.847	0.847
$P$ (kbar)	-0.07	0.30	-0.26	0.58
$U_{tens}$ (kJ/mol)	10.3	—	8.2	—
$U_{flex}$ (kJ/mol)	14.0	—	10.6	—
$U_{tors}$ (kJ/mol)	2.2	2.0	1.7	1.8
$U^a_{intra}$ (kJ/mol)	4.7	—	4.5	—
$U_{vdw}$ (kJ/mol)	-12.4	-11.1	-13.6	-11.6
$U_{elec}$ (kJ/mol)	-30.5	-29.7	-34.8	-33.4
$U_{inter}$ (kJ/mol)	-42.9	-40.8	-48.3	-45.0

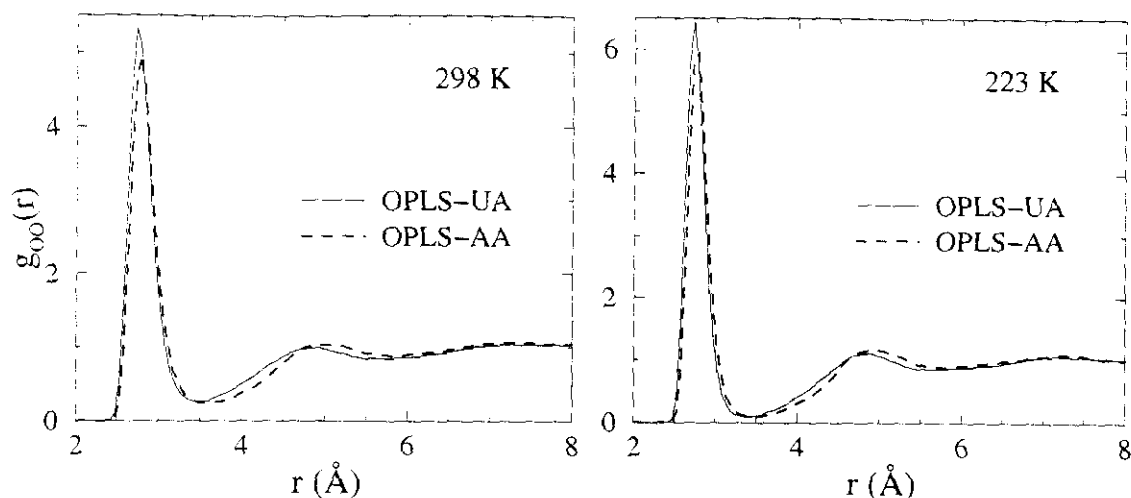
<sup>a</sup>Contiene las contribuciones intramoleculares de Van der Waals y Coulomb entre átomos separados por 3 o más enlaces.

Para aquellos términos energéticos que resultan comparables, ambos modelos dan resultados similares. El resultado obtenido con el nuevo modelo para la energía intermolecular,  $U_{inter} = U_{vdw} + U_{elec}$ , concuerda también con el valor dado por Jorgensen [126], si se tiene en cuenta la diferente densidad de los dos sistemas, pues en su trabajo se ha realizado una simulación de MC a presión ambiente y aquí hemos estudiado el líquido a la densidad experimental y este potencial, al contrario que el OPLS-UA, da una densidad a 1 bar mayor que la real, como demuestran los valores negativos obtenidos para la presión en nuestras simulaciones. Las diferencias entre los dos modelos se hacen algo mayores a 226 K, pero sin que se produzcan grandes discrepancias entre uno y otro potencial. Utilizando el valor dado por Jorgensen para la energía intramolecular del gas, calculado mediante una simulación de MC de esta fase, puede evaluarse la entalpía de vaporización predicha por el modelo (ec. 4.26), resultando  $\Delta H_{vap} = 42.8$  kJ/mol\*, que concuerda bien con el resultado experimental [172] y es prácticamente idéntico al dado por el potencial reducido (ver tabla 4.4).

Ahora, al emplear una representación flexible de la molécula, su momento dipolar puede variar y encontramos que  $\langle \mu \rangle_{(298K)} = 2.418$  D y  $\langle \mu \rangle_{(226K)} = 2.423$  D, unos 0.2 D mayor que en el potencial OPLS-UA. Por lo tanto, el momento dipolar medio de la molécula apenas experimenta cambios con la temperatura, lo que pone de manifiesto

---

\*Jorgensen y col. obtienen  $\Delta H_{vap} = 43.0$  kJ/mol [126].



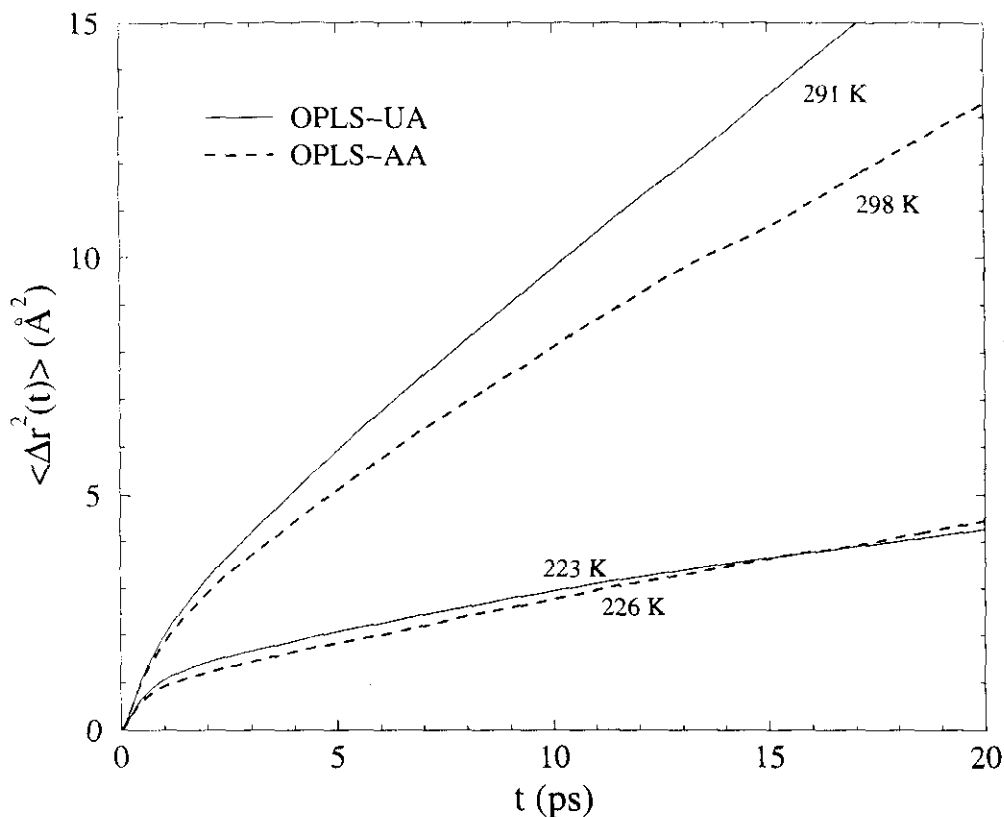
**Figura D.1:** Función de distribución radial de los pares de oxígeno,  $g_{OO}(r)$ , para el modelo de átomo unido semirígido, OPLS-UA (línea continua), y para el modelo atómico flexible, OPLS-AA (línea a trazos).

que la geometría molecular no depende mucho de ésta o de la densidad.

Las funciones de distribución radial parciales proporcionadas por ambos modelos se comparan en la figura D.1 para el par OO. El potencial OPLS-AA da picos de menor altura, lo cual puede atribuirse a la disminución de la carga asignada al oxígeno en este modelo y, tal vez, también a la introducción de la flexión angular, como se sugiere en la referencia [126].

En la figura D.2 se muestran los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos con ambos modelos a las dos temperaturas exploradas. Sin embargo, resulta difícil sacar ninguna conclusión a partir de los resultados presentados en esa figura, pues, si bien a temperatura ambiente el potencial OPLS-AA da un d.c.m. claramente inferior al del modelo OPLS-UA, a 223 K su comportamiento es muy parecido.

Por lo que respecta a la densidad de estados vibracionales, aunque la inclusión de todos los modos intramoleculares da lugar, lógicamente, a la aparición de numerosos picos adicionales, los dos modelos, OPLS-UA y OPLS-AA, presentan un comportamiento muy parecido a bajas frecuencias ( $\omega < 20$  meV) y en la región asociada a la libración de los átomos de hidrógeno que participan en un EH (entre 60 y 90 meV), como se muestra en la figura D.3. Entre estas dos bandas, el modelo OPLS-AA da tres picos a 36, 41 y 48 meV, que pueden intentar asignarse a la torsión del grupo metilo y a la flexión C—C—O, aunque aparecen a frecuencias algo desplazadas respecto a las observadas mediante espectroscopía Raman [248] o de neutrones [121]. Los picos que aparecen a frecuencias mayores de 100 meV corresponden a los movimientos intramoleculares, aunque resulta imposible realizar una comparación detallada con el experimento, pues,

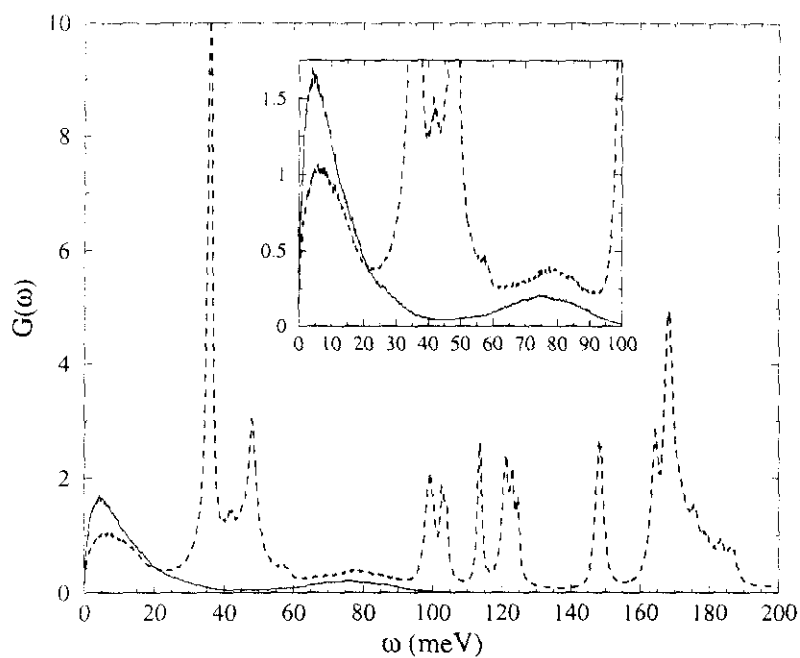


**Figura D.2:** Desplazamiento cuadrático medio de los centros de masas para el modelo OPLS-UA (línea continua) y para el modelo OPLS-AA (línea a trazos).

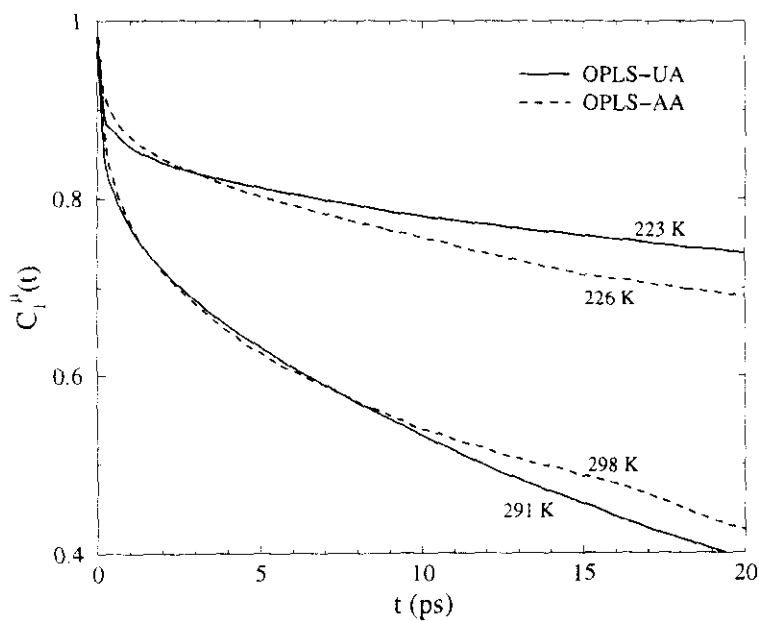
por un lado, los picos aparecen desplazados respecto a las frecuencias experimentales, posiblemente debido a deficiencias de las constantes de fuerza empleadas en el modelo y, por otro, sus alturas no son significativas, ya que sería necesario utilizar un tratamiento cuántico para obtener las intensidades reales de los picos.

Finalmente, hemos analizado la dinámica reorientacional de los dos modelos por medio de la función  $C_l^\mu(t)$ , mostrada en la figura D.4 para todos los casos posibles. No existen grandes diferencias entre los resultados obtenidos con el potencial OPLS-AA y los dados por el modelo de átomos unidos, aunque el comportamiento a tiempos cortos sí es distinto y el potencial OPLS-UA predice una caída inicial más pronunciada. Además, a 223 K el modelo atómico flexible da una relajación más rápida que el potencial de cuatro centros, aunque para confirmar este punto sería necesario hacer una investigación más profunda, realizando simulaciones más largas que permitieran estudiar íntegramente la caída de la función a cero. En cualquier caso, los resultados mostrados en la figura D.4 nos permiten concluir que la unificación de la masa de los grupos metilo y metileno en un solo centro y el cambio de los momentos de inercia que ello implica, no afectan significativamente a la rotación global de la molécula.





**Figura D.3:** Densidad de estados vibracionales para el modelo OPLS-UA (línea continua), y para el modelo OPLS-AA (línea a trazos). El recuadro interior muestra en detalle la parte de bajas frecuencias.



**Figura D.4:** Función de correlación orientacional,  $C_l^\mu(t)$ , para el modelo OPLS-UA (línea continua), y para el modelo OPLS-AA (línea a trazos).





# Bibliografía

- [1] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, Cambridge (1978).
- [2] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Clarendon Press, Oxford (1986).
- [3] J. M. Haile, *Molecular Dynamics simulation. Elementary methods*, John Wiley & Sons, Nueva York (1992).
- [4] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [5] D. C. Rapaport, *The art of Molecular Dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [6] F. R. Trouw, *Molecular dynamics simulation and inelastic neutron scattering*, *Spectrochimica Acta* **48A**, 455 (1992).
- [7] Varios autores, *Methods of experimental physics: Neutron Scattering*, vol. 23 (3 partes), ed. K. Sköld y D. L. Price, Academic Press, Londres (1986).
- [8] V. F. Sears, *Neutron scattering lengths and cross sections*, *Neutron News* **3**, nº 3, 26 (1992).
- [9] P. A. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [10] P. A. Egelstaff, *Classical fluids*, en *Methods of experimental physics: Neutron Scattering*, vol. 23 (3 partes), ed. K. Sköld y D. L. Price, Academic Press, Londres (1986).
- [11] Varios autores, *Neutrons and synchrotron radiation for condensed matter studies, vol. I-III*, Les Editions de Physique Springer Verlag, París (1991).

- [12] P. A. Madden, *Molecular motion in liquids*, en *Les Houches session LI, 1989: Liquides, cristallisation et transition vitreuse/Liquids, freezing and glass transition*, ed. J. P. Hansen, D. Levesque y J. Zinn-Justin, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).
- [13] F. Mezei, *Neutron scattering and collective dynamics in liquids and glass*, en *Les Houches session LI, 1989: Liquides, cristallisation et transition vitreuse/Liquids, freezing and glass transition*; ed. J. P. Hansen, D. Levesque y J. Zinn-Justin, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).
- [14] U. Balucani y M. Zoppi, *Dynamics of the liquid state*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [15] J. G. Powles, *The structure of molecular liquids by neutron scattering*, *Adv. Phys.* **22**, 1 (1973).
- [16] A. C. Wright, *The structure of amorphous solids by x-ray and neutron diffraction*, en *Advances in structure research by diffraction methods*, Pergamon Press, Oxford (1974).
- [17] M. Bée, *Quasielastic neutron scattering. Principles and applications in solid state chemistry, biology and materials science*, Adam Hilger, Bristol (1988).
- [18] D. Fincham y D. M. Heyes, *Recent advances in molecular-dynamics computer simulation*, *Adv. Chem. Phys.*, vol. LXIII, ed. M. W. Evans (1985).
- [19] H. J. C. Berendsen y W. F. van Gunsteren, *Molecular Dynamics simulations: techniques and approaches*, en *Molecular Liquids - Dynamics and interactions*; ed. A. J. Barnes, NATO ASI Series C, vol. 135, Reidel Publishing Company, Dordrecht (1984).
- [20] H. J. C. Berendsen y W. F. van Gunsteren, *Practical algorithms for dynamic simulations*, en *Molecular Dynamics simulation of statistical-mechanical systems*, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*; ed. G. Cicotti y W. G. Hoover, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [21] T. A. Andrea, W. C. Swope y H. C. Andersen, *The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water*, *J. Chem. Phys.* **79**, 4576 (1983).
- [22] F. Figueirido, G. S. del Buono y R. M. Levy, *On finite-size effects in computer simulations using the Ewald potential*, *J. Chem. Phys.* **103**, 6133 (1995).

- [23] P. H. Hünenberger y J. A. McCammon, *Ewald artifacts in computer simulations of ionic solvation and ion-ion interaction: A continuum electrostatics study*, J. Chem. Phys. **110**, 1856 (1999).
- [24] D. J. Adams, *On the use of the Ewald summation in computer simulation*, J. Chem. Phys. **78**, 2585 (1983).
- [25] J. A. Barker y R. O. Watts, *Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models*, Mol. Phys. **26**, 789 (1973).
- [26] M. Neumann, *Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems*, Mol. Phys. **50**, 841 (1983).
- [27] I. G. Tironi, R. Sperb, P. E. Smith y W. F. van Gunsteren, *A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys. **102**, 5451 (1995).
- [28] D. J. Adams, E. M. Adams y G. J. Hills, *The computer simulation of polar liquids*, Mol. Phys. **38**, 387 (1979).
- [29] J. Alonso, *Excitaciones elementales en fases desordenadas del metanol*, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1994).
- [30] H. E. Alper y R. M. Levy, *Computer simulation of the dielectric properties of water: Studies of the simple point charge and transferable intermolecular potential models*, J. Chem. Phys. **91**, 1242 (1989).
- [31] M. Neumann, O. Steinhauser y G. S. Pawley, *Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations*, Mol. Phys. **52**, 97 (1984).
- [32] L. Perera, U. Essmann y M. L. Berkowitz, *Effect of the treatment of long-range forces on the dynamics of ions in aqueous solutions*, J. Chem. Phys. **102**, 450 (1995).
- [33] P. H. Hünenberger y W. F. van Gunsteren, *Alternative schemes for the inclusion of a reaction-field correction into molecular dynamics simulations: Influence on the simulated energetic, structural, and dielectric properties of liquid water*, J. Chem. Phys. **108**, 6117 (1998).
- [34] P. E. Smith y W. F. van Gunsteren, *Reaction field effects on the simulated properties of liquid water*, Molecular Simulation **15**, 233 (1995).

- [35] D. van der Spoel, P. J. van Maaren y H. J. C. Berendsen, *A systematic study of water models for molecular simulation: derivation of water models optimized for use with a reaction field*, J. Chem. Phys. **108**, 10220 (1998).
- [36] I. G. Tironi, R. M. Brunne y W. F. van Gunsteren, *On the relative merits of flexible versus rigid models for use in computer simulation of molecular liquids*, Chem. Phys. Letters **250**, 19 (1996).
- [37] J. P. Ryckaert, *The method of constraints in molecular dynamics. General aspects and application to chain molecules*, en *Molecular Dynamics simulation of statistical-mechanical systems*, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"; ed. G. Cicotti y W. G. Hoover, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [38] J. P. Ryckaert, *Special geometrical constraints in the molecular dynamics of chain molecules*, Mol. Phys. **55**, 549 (1985).
- [39] K. D. Hammonds y J. P. Ryckaert, *On the convergence of the SHAKE algorithm*, Comp. Phys. Comm. **62**, 336 (1990).
- [40] S. Nosé y M. L. Klein, *Constant pressure molecular dynamics for molecular systems*, Mol. Phys. **50**, 1055 (1983).
- [41] S. Nosé, *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
- [42] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distribution*, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [43] D. J. Evans y B. L. Holian, *The Nosé-Hoover thermostat*, J. Chem. Phys. **83**, 4069 (1985).
- [44] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [45] M. Parrinello y A. Rahman, *Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study*, Phys. Rev. Letters **45**, 1196 (1980).
- [46] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola y J. R. Haak, *Molecular dynamics with coupling to an external bath.*, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).

- [47] E. Paci y M. Marchi, *Constant-pressure molecular dynamics techniques applied to complex molecular systems and solvated proteins*, J. Phys. Chem. **100**, 4314 (1996).
- [48] D. Brown y J. H. R. Clarke, *A loose-coupling, constant-pressure, molecular dynamics algorithm for use in the modelling of polymer materials*, Comp. Phys. Comm. **62**, 360 (1991).
- [49] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, Nueva York (1976).
- [50] J. P. Hansen y I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, Nueva York (1986).
- [51] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera y T. P. Straatsma, *The missing term in effective pair potentials*, J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).
- [52] M. P. Allen, *Atomic and molecular representations of molecular hydrodynamic variables*, Mol. Phys. **52**, 705 (1984).
- [53] P. S. Y. Cheung, *On the calculation of specific heats, thermal pressure coefficients and compressibilities in molecular dynamics simulations*, Mol. Phys. **33**, 519 (1977).
- [54] P. Chieux, *Introduction to accurate structure factor measurements of disordered materials by neutron scattering*, J. Mol. Structure **296**, 177 (1993).
- [55] M. Bishop y S. Frinks, *Error analysis in computer simulations*, J. Chem. Phys. **87**, 3675 (1987).
- [56] H. Flyvbjerg y H. G. Petersen, *Error estimates on averages of correlated data*, J. Chem. Phys. **91**, 461 (1989).
- [57] G. L. Deitrick, L. E. Scriven y H. T. Davis, *A new method of error analysis for molecular simulations*, Comp. Phys. Comm. **62**, 327(1991).
- [58] T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen y A. J. Stam, *Estimation of statistical errors in molecular simulation calculations*, Mol. Phys. **57**, 89 (1986).
- [59] R. Zwanzig y N. K. Ailawadi, *Statistical error due to finite time averaging in computer experiments*, Phys. Rev. **182**, 280 (1969).
- [60] S. R. Elliot, *Physics of amorphous materials*, Longman, Essex (1990).
- [61] J. Jäckle, *Models of the glass transition*, Rep. Prog. Phys. **49**, 171 (1986).



- [62] C. A. Angell, *Formation of glasses from liquids and biopolymers*, Science **267**, 1924 (1995).
- [63] M. D. Ediger, C. A. Angell y S. R. Nagel, *Supercooled liquids and glasses*, J. Phys. Chem. **100**, 13200 (1996).
- [64] C. A. Angell, *Transport processes, relaxation, and glass formation in hydrogen-bonded liquids*, en *Hydrogen-bonded liquids*, ed. J. C. Dore y J. Teixeira, Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series C, vol. 329, Dordrecht (1991).
- [65] G. P. Johari y M. Goldstein, *Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules*, J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).
- [66] L. Wu, *Relaxation mechanisms in a benzyl chloride-toluene glass*, Phys. Rev. B **43**, 9906 (1991).
- [67] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz y E. Rössler, *Slow secondary relaxation process in supercooled liquids*, Europhysics Letters **40**, 649 (1997).
- [68] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams y J. P. Carini, *Scaling in the relaxation of supercooled liquids*, Phys. Rev. Letters **65**, 1108 (1990).
- [69] R. Richert, *Homogeneous dispersion of dielectric responses in a simple glass*, J. Non Cryst. Solids **172-174**, 209 (1994).
- [70] H. Sillescu, *Some comments on heterogeneity at the glass transition*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A271 (1999).
- [71] R. C. Zeller y R. O. Pohl, *Thermal conductivity and specific heat on noncrystalline solids*, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [72] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, Nueva York (1996).
- [73] B. Frick y D. Richter, *The microscopic bases of the glass transition in polymers from neutron scattering studies*, Science **267**, 1939 (1995).
- [74] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk y D. Quitmann, *Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties*, Phys. Rev. Letters **71**, 2062 (1993).
- [75] A. K. Hassan, L. Börjesson y L. M. Torell, *The boson peak in glass formers of increasing fragility*, J. Non Cryst. Solids **172-174**, 154 (1994).

- [76] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann y E. Duval, *Low temperature anomalies in strong and fragile glass formers*, Phys. Rev. Letters **78**, 2405 (1997).
- [77] P. W. Anderson, B. I. Halperin y C. M. Varma, *Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses*, Philos. Mag. **25**, 1 (1972).
- [78] W. A. Phillips, *Two-level states in glasses*, Rep. Prog. Phys. **50**, 1657 (1987).
- [79] L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer y U. Buchenau, *Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glasses*, Phys. Rev. Letters **70**, 182 (1993).
- [80] M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer y U. Buchenau, *The density of tunnelling and vibrational states of glasses within the soft potential model*, Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 477 (1993).
- [81] J. H. Gibbs y E. A. Di Marzio, *Nature of the glass transition and the glassy state*, J. Chem. Phys. **28**, 3737 (1958).
- [82] G. Adam y J. H. Gibbs, *On the temperature dependence of cooperative relaxation in glass-forming liquids*, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [83] M. H. Cohen y D. Turnbull, *Molecular transport in liquid and glasses*, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).
- [84] M. Goldstein, *Viscous liquids and the glass transition: A potential energy barrier picture*, J. Chem. Phys. **51**, 3278 (1969).
- [85] F.H. Stillinger, *A topographic view of supercooled liquids and glass formation*, Science **267**, 1935 (1995).
- [86] W. Götze y L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, Rep. Prog. Phys. **55**, 241-376 (1992).
- [87] W. Kob y H. C. Andersen, *Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture: The van Hove correlation function*, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1995).
- [88] M. Nauroth y W. Kob, *Quantitative test of the mode-coupling theory of the ideal glass transition for a binary Lennard-Jones system*, Phys. Rev. E **55**, 657 (1997).
- [89] G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, H. Z. Cummins y N. J. Tao, *Testing mode-coupling predictions for  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation in  $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$  near the liquid-glass transition by light scattering*, Phys. Rev. A **45**, 3867 (1992).

- [90] G. Li, W. M. Du, A. Sakai y H. Z. Cummins, *Light-scattering investigation of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass Salol*, Phys. Rev. A **46**, 3343 (1992).
- [91] W. Petry, E. Bartsch, F. Fujara, M. Kiebel, H. Sillescu y B. Farago, *Dynamic anomaly in the glass transition region of orthoterphenyl: A neutron scattering study*, Z. Phys. B - Condensed Matter **83**, 175 (1991).
- [92] J. Wuttke, J. Hernández, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry y H. Sillescu, *Neutron and light scattering study of supercooled glycerol*, Phys. Rev. Letters **72**, 3052 (1994).
- [93] X. C. Zeng, D. Kivelson y G. Tarjus, *Reexamination of the depolarized-light-scattering spectra of glass-forming liquids*, Phys. Rev. E **50**, 1711 (1994).
- [94] P. K. Dixon, N. Menon y S. R. Nagel *Comment on "Light-scattering investigation of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass Salol"*, Phys. Rev. E **50**, 1717 (1994).
- [95] H. Z. Cummins y G. Li, *Reply to "Comment on 'Light-scattering investigation of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass Salol' " and "Reexamination of the depolarized-light-scattering spectra of glass-forming liquids"*, Phys. Rev. E **50**, 1720 (1994).
- [96] H. Z. Cummins, W. M. Du, M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, G. Li y N. J. Tao, *Light-scattering spectroscopy of the liquid-glass transition in  $\text{CaKNO}_3$  and in the molecular glass Salol: Extended-mode-coupling-theory analysis*, Phys. Rev. E **47**, 4223 (1993).
- [97] J. Gapinski, W. Steffen, A. Patkowski, A. P. Sokolov, A. Kisliuk, U. Buchenau, M. Russina, F. Mezei y H. Schober, *Spectrum of fast dynamics in glass forming liquids: Does the "knee" exist?*, J. Chem. Phys. **110**, 2312 (1999).
- [98] F. Mezei y M. Russina, *Intermediate range order dynamics near the glass transition*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A341 (1999).
- [99] R. Schilling y T. Scheidsteger, *Mode coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids: Linear molecules*, Phys. Rev. E **56**, 2932 (1997).
- [100] S. Kämmerer, W. Kob y R. Schilling, *Test of mode coupling theory for a supercooled liquid of diatomic molecules. I. Translational degrees of freedom*, Phys. Rev. E **58**, 2131 (1998); *Test of mode coupling theory for a supercooled liquid of diatomic molecules. II.  $q$ -dependent orientational correlators*, Phys. Rev. E **58**, 2141 (1998).

- [101] S. A. Kivelson, X. Zhao, D. Kivelson, T. M. Fischer y C. M. Knobler, *Frustration-limited clusters in liquids*, J. Chem. Phys. **101**, 2391 (1994).
- [102] R. C. Wilhoit y B. J. Zwolinski, *Properties of aliphatic alcohols: ethanol*, J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 1 (1973).
- [103] M. R. Carpenter, D. B. Davies y A. J. Matheson, *Measurement of the glass-transition temperature of simple liquids*, J. Chem. Phys. **46**, 2451 (1967).
- [104] O. Haida, H. Suga y S. Seki, *Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol*, J. Chem. Thermodynamics **9**, 1133 (1977).
- [105] H. Suga y S. Seki, *Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds*, J. Non Cryst. Solids **16**, 171 (1974).
- [106] T. Eguchi, G. Soda y H. Chiara, *Molecular motions in polymorphic forms of ethanol as studied by nuclear magnetic resonance*, Mol. Phys. **40**, 681 (1980).
- [107] A. Srinivasan, F. J. Bermejo, A. de Andrés, J. Dawidowski, J. Zúñiga y A. Criado, *Evidence for a supercooled plastic phase in solid ethanol*, Phys. Rev. B **53**, 8172 (1996).
- [108] P.-G. Jönsson, *Hydrogen bond studies. CXIII. The crystal structure of ethanol at 87 K*, Acta Cryst. **B32**, 232 (1976).
- [109] D. L. Wertz y R. K. Kruh, *Reinvestigation of the structures of ethanol and methanol at room temperature*, J. Chem. Phys. **47**, 388 (1967).
- [110] A. H. Narten y A. Habenschuss, *Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction*, J. Chem. Phys. **80**, 3387 (1984).
- [111] D.G. Montague, I. P. Gibson y J. C. Dore, *Structural studies of liquid alcohols by neutron diffraction. II. Deuterated ethyl alcohol, C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD*, Mol. Phys. **47**, 1405 (1982).
- [112] D. G. Montague, I. P. Gibson y J. C. Dore, *Structural studies of liquid alcohols by neutron diffraction. I. Deuterated methyl alcohol, CD<sub>3</sub>OD*, Mol. Phys. **44**, 1355 (1981).
- [113] S. Sarkar y R. N. Joarder, *Molecular clusters in liquid ethanol at room temperature*, J. Chem. Phys. **100**, 5118 (1994).

- [114] R. Fayos, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer y M. A. González, *Direct experimental evidence of the relationship between intermediate-range order in topologically disordered matter and discernible features in the static structure factor*, Phys. Rev. Letters **77**, 3823. (1996).
- [115] Las correcciones a las medidas de difracción de neutrones se realizaron con el programa CORRECT, escrito por M. A. Howe, R. L. McGreevy y P. Zetteström y disponible gratuitamente en el siguiente servidor de ftp: [ftp://www.studsvik.uu.se/Pub/VMS/correct\\_223](ftp://www.studsvik.uu.se/Pub/VMS/correct_223).
- [116] F. J. Bermejo, A. Criado, R. Fayos, R. Fernández-Perea, H. E. Fischer, E. Suard, A. Guelylah y J. Zúñiga, *Structural correlations in disordered matter: An experimental separation of orientational and positional contributions*, Phys. Rev. B **56**, 11536 (1997).
- [117] El análisis de Rietveld se hizo con el programa FullProf, escrito por J. Rodríguez-Carvajal. Dicho programa puede conseguirse a través de su autor, en el Laboratoire Leon Brillouin, C.E.A. Saclay, 91191 Gif sur Yvette, Francia.
- [118] T. F. Sun, C. A. Ten Seldam, P. J. Kortbeek, N. J. Trappeniers y S. N. Biswas, *Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa*, Phys. Chem. Liq. **18**, 107 (1988).
- [119] M. Hugo, K. Schlüter y A. Würflinger, *Differential thermal analysis and  $P, V, T$  data of liquid and solid ethanol*, Z. Phys. Chem. Neue Folge **175**, 235 (1992).
- [120] M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. González, C. K. Loong y D. L. Price, *Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics*, Phys. Rev. Letters **78**, 82 (1996).
- [121] C. Talón, M. A. Ramos, S. Vieira, G. J. Cuello, F. J. Bermejo, A. Criado, M. L. Senent, S. M. Bennington, H. E. Fischer y H. Schober, *Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid*, Phys. Rev. B **58**, 745 (1998).
- [122] F. J. Bermejo, G. J. Cuello, J. Dawidowski, A. Criado, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. González y S. M. Bennington, *Disorder effects on glassy dynamics: Separation of orientational and positional correlations*, Physica B **241-243**, 883 (1998).

- [123] H. E. Fischer, F. J. Bermejo, G. J. Cuello, M. T. Fernández-Díaz, J. Dawidowski, M. A. González, H. Schober y M. Jiménez-Ruiz, *Quantitative evaluation of anharmonic and disorder effects on glassy dynamics*, Phys. Rev. Letters **82**, 1193 (1999).
- [124] C. Renner, H. Löwen y J. L. Barrat, *Orientational glass transition in a rotator model*, Phys. Rev. E **52**, 5091 (1995).
- [125] W.D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell y P. A. Kollman, *A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 5179 (1995).
- [126] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell y J. Tirado-Rives, *Development and testing of the OPLS All-Atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids*, J. Phys. Chem. **118**, 11225 (1996).
- [127] G. Kaminski y W. L. Jorgensen, *Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA force fields for modeling organic liquids*, J. Phys. Chem. **100**, 18010 (1996).
- [128] M. E. Tuckerman, P. J. Ungar, T. von Ronsenvinge y M. L. Klein, *Ab Initio Molecular Dynamics Simulations*, J. Phys. Chem. **100**, 12878 (1996).
- [129] R. Car y M. Parrinello, *Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Letters **55**, 2471 (1985).
- [130] D. Chandler y P. G. Wolynes, *Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids*, J. Chem. Phys. **74**, 4078 (1981).
- [131] J. Lobaugh y G. A. Voth, *A quantum model for water: Equilibrium and dynamical properties*, J. Chem. Phys. **106**, 2400 (1997).
- [132] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren y J. Hermans, *Interaction models for water in relation to protein hydration*, en *Intermolecular Forces*; ed. B. Pullmann, Reidel Publishing Company, Dordrecht (1981).
- [133] M. Masella y J.-P. Flament, *A many-body model for alcohols: applications to the cyclic methanol/water hetero trimers, and to the (methanol)<sub>n</sub>, (ethanol)<sub>n</sub> and (t-buthanol)<sub>n</sub> cyclic clusters (n=2-6)*, Mol. Phys. **95**, 97 (1998).

- [134] A. Wallqvist and B. J. Berne, *Effective potentials for liquid water using polarizable and non-polarizable models*, J. Phys. Chem. **97**, 13841 (1993).
- [135] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan y M. Karplus, *CHARMM: a program for macromolecular energy, minimisation, and dynamics calculations*, J. Comp. Chem. **4**, 187 (1983).
- [136] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham III, S. DeBolt, D. Ferguson, G. Seibel y P. Kollman, *AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules*, Comp. Phys. Comm. **91**, 1 (1995).
- [137] W. R. P. Scott, P. H. Hünenberger, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Torda, T. Huber, P. Krüger y W. F. van Gunsteren, *The GROMOS biomolecular simulation program package*, J. Phys. Chem. A **103**, 3596 (1999).
- [138] W. Smith y T. R. Forester, DL-POLY (paquete de rutinas de simulación molecular), copyright: The Council for the Central Laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory at Daresbury, Nr. Warrington (1996).
- [139] K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd. (ed.), *Reviews in computational chemistry*, VCH, Nueva York (1995).
- [140] P. Barnes , J. L. Finney, J. D. Nicholas y J. E. Quinn, *Cooperative effects in simulated water*, Nature **282**, 459 (1979).
- [141] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström y B. Jönsson, *Effective potentials for liquid water using polarizable and non-polarizable models*, Mol. Phys. **68**, 563 (1989).
- [142] A. Fontana, P. Postorino, M. A. Ricci y A. K. Soper, *Radial distribution function of heavy water steam*, en *Hydrogen bond networks*; ed. M.-C. Bellissent-Funel y J. C. Dore, NATO ASI Series C, vol. 435, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
- [143] F. J. Vesely, *N-particle dynamics of polarizable stockmayer-type molecules*, J. Comp. Phys. **24**, 361 (1977).
- [144] G. Corongiu and E. Clementi, *Molecular Dynamics simulations with a flexible and polarizable potential: Density of states for liquid water at different temperatures*, J. Chem. Phys. **98**, 4984 (1993).

- [145] A. A. Chialvo y P. T. Cummings, *Engineering a simple polarizable model for the molecular simulation of water applicable over wide ranges of state conditions*, J. Chem. Phys. **105**, 8274 (1996).
- [146] J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis, J. S. Perkyns y G. N. Patey, *A theoretical study of a polar-polarizable model for liquid ammonia*, Mol. Phys. **62**, 1225 (1987).
- [147] S. Murad, A. Papaioannou y J. G. Powles, *A computer simulation for model fluid hydrogen chloride*, Mol. Phys. **56**, 431 (1985).
- [148] T.-M. Chang, L. X. Dand y K. A. Peterson, *Computer simulation of chloroform with a polarizable potential model*, J. Phys. Chem. B **101**, 3413 (1997).
- [149] J. W. Caldwell y A. Kollman, *Structure and properties of neat liquids using non-additive molecular dynamics: water, methanol, and N-methylacetamide*, J. Phys. Chem. **99**, 6208 (1995).
- [150] J. Gao, D. Habibollahzadeh y L. Shao, *A polarizable intermolecular potential function for simulation of liquid alcohols*, J. Phys. Chem. **99**, 16460 (1995).
- [151] F. Bruni, M. A. Ricci y A. K. Sopper, *Unpredicted density dependence of hydrogen bonding in water found by neutron diffraction*, Phys. Rev. B **54**, 11876 (1996).
- [152] A. A. Chialvo y P. T. Cummings, *Microstructure of ambient and supercritical water. Direct comparison between simulation and neutron scattering experiments*, J. Phys. Chem. **100**, 1309 (1996).
- [153] P. Jedlovsky y J. Richardi, *Comparison of different water models from ambient to supercritical conditions: A Monte Carlo simulation and molecular Ornstein-Zernike study*, J. Chem. Phys. **110**, 8019 (1999).
- [154] A. Brodsky, *Is there predictive value in water computer simulations?*, Chem. Phys. Letters **261**, 563 (1996).
- [155] W. L. Jorgensen, *Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols*, J. Phys. Chem. **90**, 1276 (1986).
- [156] L. Saiz, J. A. Padró y E. Guàrdia, *Structure and dynamics of liquid ethanol*, J. Phys. Chem. B **101**, 78 (1997). L. Saiz, *Computer simulation study of the structure and dynamical properties of liquid alcohols*, Tesis doctoral, Facultat de Física, Universitat de Barcelona (1998).



- [157] S. I. Carnie y G. N. Patey, *Fluids of polarizable hard spheres with dipoles and tetrahedral quadrupoles. Integral equation results with application to liquid water*, Mol. Phys. **47**, 1129 (1982).
- [158] M. A. González, E. Enciso, F. J. Bermejo y M. Bée, *Ethanol force fields: A molecular dynamics study of polarization effects on different phases*, J. Chem. Phys. **110**, 8045 (1999).
- [159] W. L. Jorgensen, *Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers: Application to liquid water; Transferable intermolecular potential functions: Application to liquid methanol including internal rotation; Simulation of liquid ethanol including internal rotation*. J. Am. Chem. Soc. **103**, 335, 341 y 345 (1981).
- [160] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty y A. G. Maki, *Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods*, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 619 (1979).
- [161] M. E. van Leeuwen, *Prediction of the vapour-liquid coexistence curve of alkanols by molecular simulation*, Mol. Phys. **87**, 87 (1996).
- [162] G. W. C. Kaye y T. H. Laby, *Tables of physical and chemical constants*, Longman, Essex (1995).
- [163] J. Applequist, J. R. Carl y K.-K. Fung, *An atom dipole interaction model for molecular polarizability. Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2952 (1972).
- [164] R. R. Birge, *Calculation of molecular polarizabilities using an anisotropic atom point dipole interaction model which includes the effect of electron repulsion*, J. Chem. Phys. **72**, 5312 (1980).
- [165] B. T. Thole, *Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction*, Chem. Phys. **59**, 341 (1981).
- [166] S. L. Njo, W. F. van Gunsteren y F. Müller-Plathe, *Determination of force field parameters for molecular simulation: An application of the weak-coupling method*, J. Chem. Phys. **102**, 6199 (1995).
- [167] P. H. Fries, W. Kunz, P. Calmettes y P. Turq, *Molecular solvent model for a cryptate solution in acetonitrile: A hypernetted chain study*, J. Chem. Phys. **101**, 554 (1994).

- [168] J. A. Anta, *Teoría y simulación de transiciones de fase en fluidos simples y moleculares*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1997).
- [169] J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner y H. Hetzenauer, *Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols*, Chem. Phys. Letters **165**, 369 (1990).
- [170] G. Ruocco y M. Sampoli, *Computer simulation of polarizable fluids: a consistent and fast way for dealing with polarizability and hyperpolarizability*, Mol. Phys. **82**, 875 (1994).
- [171] B. D. Smith y R. Srivastava, *Thermodynamic data for pure compounds*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1985).
- [172] V. Majer y V. Svoboda, *Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review and data compilation*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1985).
- [173] M. Haughney, M. Ferrario e I. R. McDonald, *Molecular-Dynamics simulation of liquid methanol*, J. Phys. Chem. **91**, 4934 (1987).
- [174] M. M. Hoffmann y M. S. Conradi, *Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol?*, J. Phys. Chem. B **102**, 263 (1998).
- [175] W. A. P. Luck, *A model of hydrogen-bonded liquids*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 28 (1980).
- [176] D. T. Bowron, J. L. Finney y A. K. Soper, *The structure of pure tertiary butanol*, Mol. Phys. **93**, 531 (1998).
- [177] T. Yamaguchi, K. Hidaka y A. K. Soper, *The structure of liquid methanol revisited: a neutron diffraction experiment at -80°C and +25°C*, Mol. Phys. **96**, 1159 (1999); Erratum: Mol. Phys. **97**, 603 (1999).
- [178] N. Karger, T. Vardag y H.-D. Lüdemann, *Temperature dependence of self-diffusion in compressed monohydric alcohols*, J. Chem. Phys. **93**, 3437 (1990).
- [179] R. Ludwig, M. D. Zeidler y T. C. Farrar, *Molecular Dynamics in lower alcohols*, Z. Phys. Chem. **189**, 19 (1995).
- [180] J. Barthel, R. Buchner y J. Pickl, *The effect of hydrogen bond topology on dielectric relaxation: A comparison of liquid ethanol and ethylene glycol*, en *Research Conference on Molecular Liquids*, Aghia Pelaghia, Creta, Grecia (1997).

- [181] D. R. Wheeler, N. G. Fuller y R. L. Rowley, *Non-equilibrium molecular dynamics simulation of the shear viscosity of liquid methanol: adaptation of the Ewald sum to Lees-Edwards boundary conditions*, Mol. Phys. **92**, 55 (1997).
- [182] P. Sindzingre y M. L. Klein, *A Molecular Dynamics study of methanol near the liquid-glass transition*, J. Chem. Phys. **96**, 4681 (1992).
- [183] K. L. Ngai y C. M. Roland, *Short-time relaxational dynamics of the "strong" glass-former methanol*, J. Phys. Chem. B **101**, 4437 (1997).
- [184] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia y S.-H. Chen, *Supercooled water and the kinetic glass transition*, Phys. Rev. E **54**, 6331 (1996).
- [185] G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller y M. Schiller, *nMOLDYN: A program package for a neutron scattering oriented analysis of molecular dynamics simulations*, Comp. Phys. Comm. **91**, 191 (1995).
- [186] M. A. González, E. Enciso, F. J. Bermejo y M. Bée, *Glassy dynamics in supercooled-liquid and glassy ethanol: a molecular dynamics study*, Phys. Rev. B (aceptado, 1999).
- [187] N. Asahi y Y. Nakamura, *Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol up to the supercritical region*, J. Chem. Phys. **109**, 9879 (1998).
- [188] M. Matsumoto y K. E. Gubbins, *Hydrogen bonding in liquid methanol*, J. Chem. Phys. **93**, 1981 (1990).
- [189] R.-J. Roe, *Short time dynamics of polymer liquid and glass studied by molecular dynamics simulation*, J. Chem. Phys. **100**, 1610 (1994).
- [190] J. N. Roux, J. L. Barrat y J. P. Hansen, *Dynamical diagnostics for the glass transition in soft-sphere alloys*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7171 (1989).
- [191] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu y J. P. Hansen, *Molecular dynamics study of binary soft-sphere mixtures: Jump motions of atoms in the glassy state*, J. Chem. Phys. **88**, 3879 (1988).
- [192] G. Wahnström, *Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system*, Phys. Rev. A **44**, 3752 (1991).
- [193] L. J. Lewis y G. Wahnström, *Molecular-dynamics study of supercooled ortho-terphenyl*, Phys. Rev. E **50**, 3865 (1994).

- [194] S. R. Kudchadkar y J.M. Wiest, *Molecular dynamics simulations of the glass former ortho-terphenyl*, J. Chem. Phys. **103**, 8566 (1995).
- [195] G. F. Signorini, J.-L. Barrat y M. L. Klein, *Structural relaxation and dynamical correlations in a molten state near the liquid-glass transition: A molecular dynamics study*, J. Chem. Phys. **92**, 1294 (1990).
- [196] F. Sciortino, L. Fabbian, S.-H. Chen y P. Tartaglia, *Supercooled water and the kinetic glass transition. II. Collective dynamics*, Phys. Rev. E **56**, 5397 (1997).
- [197] M. Jiménez-Ruiz, M. A. González, F. J. Bermejo, M. A. Miller, N. O. Birge, I. Cendoya y A. Alegría, *Relaxational dynamics in the glassy, supercooled liquid, and orientationally disordered crystal phases of a polymorphic molecular material*, Phys. Rev. B **59**, 9155 (1999).
- [198] E. W. Fischer, *Light scattering and dielectric studies on glass forming liquids*, Physica A **201**, 183 (1993).
- [199] A. Schönhal, F. Kremer, A. Hofmann, E. W. Fischer y E. Schlosser, *Anomalies in the scaling of the dielectric  $\alpha$ -relaxation*, Phys. Rev. Letters **70**, 3459 (1993).
- [200] S. Benkhof, A. Kudlik, T. Blochowicz y E. Rössler, *Two glass transitions in ethanol: a comparative dielectric relaxation study of the supercooled liquid and the plastic crystal*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 8155 (1998).
- [201] J. C. Dore y J. Teixeira (eds.), *Hydrogen-bonded liquids*, NATO ASI Series C, vol. 329, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
- [202] M. C. Bellissent y J. C. Dore (eds.), *Hydrogen bond networks*, NATO ASI Series C, vol. 435, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
- [203] I. Ohmine, *Liquid water dynamics: collective motions, fluctuation, and relaxation*, J. Phys. Chem. **99**, 6767 (1995).
- [204] F. J. Bermejo, F. Batallán, E. Enciso, R. White, A. J. Dianoux y W. S. Howells, *Diffusional dynamics of hydrogen-bonded liquids: methanol*, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 1301 (1990).
- [205] G. Salvetti, *Dielectric measurements of water, alcohols and their mixtures*, en *Hydrogen-bonded liquids*, eds. J. C. Dore y J. Teixeira, NATO ASI Series C, vol. 329, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).

- [206] S. K. Garg y C. P. Smyth, *Microwave absorption and molecular structure in liquids. LXII. The three dielectric dispersion regions of the normal primary alcohols*, J. Phys. Chem. **69**, 1294 (1964).
- [207] W. R. Fawcett, *Time dependence of the relaxation parameters in non-Debye solvents*, Chem. Phys. Letters **199**, 153 (1992).
- [208] F. Stickel, E. W. Fischer y R. Richert, *Dynamics of glass-forming liquids II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data*, J. Chem. Phys. **104**, 2043 (1996).
- [209] J. T. Kindt y C. A. Schmuttenmaer, *Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy*, J. Phys. Chem. **100**, 10373 (1996).
- [210] H. Versmold, *NMR studies of reorientational motion in ethanol and ethanol glycerol mixtures*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78** 1318 (1974).
- [211] B. M. Fung y T. W. McGaughy, *Molecular motions in liquid. I. Rotation of water and small alcohols studied by deuteron relaxation*, J. Chem. Phys. **65**, 2970 (1976).
- [212] Z. Zheng, C. L. Mayne y D. M. Grant, *Ethanol molecular dynamics measured by coupled spin relaxation exhibiting cross correlation between dipole-dipole and chemical-shift anisotropy*, J. Magn. Reson. **103**, 268 (1992).
- [213] R. Ludwig y M.D. Zeidler, *NMR relaxation in ethanol and propanol and in their binary mixtures with carbon tetrachloride*, Mol. Phys. **82**, 313 (1994).
- [214] M. P. Jannelli, S. Magazù, P. Migliardo, F. Aliotta y E. Tettamanti, *Transport properties of liquid alcohols investigated by IQENS, NMR and DLS studies*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 8157 (1996).
- [215] T. Fonseca y B. M. Ladanyi, *Wave vector dependent static dielectric properties of associated liquids: Methanol*, J. Chem. Phys. **93**, 8148 (1990).
- [216] M. S. Skaf, T. Fonseca y B. M. Ladanyi, *Wave vector dependent dielectric relaxation in hydrogen-bonding liquids: A molecular dynamics study of methanol*, J. Chem. Phys. **98**, 8929 (1993).
- [217] P. Höchtl, S. Boresch, W. Bitomsky y O. Steinhauser, *Rationalization of the dielectric properties of common three-site water models in terms of their force field parameters*, J. Chem. Phys. **109**, 4927 (1998).

- [218] D. Bertolini, M. Cassettari y G. Salvetti, *The dielectric properties of alcohols-water solutions. I. The alcohol rich region*, J. Chem. Phys. **78**, 365 (1983).
- [219] W. Dannhauser y L.W. Bahe, *Dielectric constant of hydrogen bonded liquids. III. Superheated alcohols*, J. Chem. Phys. **40**, 3058 (1964).
- [220] S.-G. Su y J. D. Simon, *The importance of vibrational motion and solvent diffusional motion in excited state intramolecular electron transfer reactions*, J. Chem. Phys. **89**, 908 (1988).
- [221] M. Jiménez-Ruiz, A. Criado, F. J. Bermejo, G. J. Cuello, F. R. Trouw, R. Fernández-Perea, H. Löwen, C. Cabrillo y H. E. Fischer, *Purely dynamical signature of the orientational glass transition*, Phys. Rev. Letters **83**, 2757 (1999).
- [222] J. McConnell, *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*, Cambridge University Press, Cambridge (1987).
- [223] L. Saiz, J. A. Padró y E. Guàrdia, *Dynamics and hydrogen bonding in liquid ethanol*, Mol. Phys. **97**, 897 (1999).
- [224] D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario y G. Salvetti, *Hydrogen bond statistics and dynamics in water: self-diffusion and dielectric relaxation*, J. Chem. Phys. **81**, 6214 (1984).
- [225] D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario, P. Grigolini, G. Salvetti y A. Tani, *Diffusion effects of hydrogen bond fluctuations I. The long time regime of the translational and rotational diffusion of water*, J. Chem. Phys. **91**, 1179 (1989); D. Bertolini, P. Grigolini y A. Tani, *Diffusion effects of hydrogen bond fluctuations II. From the short to the long time regime in the translational dynamics of water*, J. Chem. Phys. **91**, 1191 (1989).
- [226] R. Fayos y J. Fayos, *A cluster model for the cubic plastic phase of ethanol*, J. Solid State Chem. **130**, 167 (1997).
- [227] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam (1981).
- [228] S.-H. Chen, P. Gallo, F. Sciortino y P. Tartaglia, *Molecular-dynamics study of incoherent quasielastic neutron-scattering spectra of supercooled water*, Phys. Rev. E **56**, 4231 (1997).
- [229] A. Geiger, F. H. Stillinger y A. Rahman, *Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water*, J. Chem. Phys. **70**, 4185 (1979).

- [230] G. H. Vineyard, *Scattering of slow neutrons by a liquid*, Phys. Rev. **110**, 999 (1958).
- [231] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov y L. M. Torell, *Sound waves and other modes in the strong glass former B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B **58**, 9087 (1998).
- [232] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov y L. M. Torell, *Origin of the boson peak in a network glass B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B **59**, 4053 (1999).
- [233] M. Jiménez-Ruiz, *Dinámica vítrea en un sistema con orden a largo alcance*, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (1999).
- [234] T. Keyes, *Instantaneous Normal Mode approach to liquid state dynamics*, J. Phys. Chem. A **101**, 2921 (1997).
- [235] R. Fernández-Perea, F. J. Bermejo y E. Enciso, *Molecular dynamics on a realistic model for a strong glass*, Phys. Rev. B **53**, 6215 (1996).
- [236] S. N. Taraskin y S. R. Elliot, *Nature of vibrational excitations in vitreous silica*, Phys. Rev. B **56**, 8605 (1997).
- [237] M. C. C. Ribeiro, M. Wilson y P. A. Madden, *On the observation of propagating sound modes at high momentum transfer in viscous liquids and glasses*, J. Chem. Phys. **108**, 9027 (1998).
- [238] G. Li, H. E. King, Jr., W. F. Oliver, C. A. Herbst y H. Z. Cummins, *Pressure and temperature dependence of glass-transition dynamics in a "fragile" glass former*, Phys. Rev. Letters **74**, 2280 (1995).
- [239] M. L. Ferrer, C. Lawrence, B. G. Demirjian, D. Kivelson, C. Alba-Simionesco y G. Tarjus, *Supercooled liquids and the glass transition: Temperature as the control variable*, J. Chem. Phys. **109**, 8010 (1998).
- [240] A. Criado, F. J. Bermejo, M. Jiménez-Ruiz, C. Cabrillo, R. Fernández-Perea, H. E. Fischer y F. R. Trouw, *Rotational dynamics in the plastic-crystal phase of ethanol*, Phys. Rev. B (enviado, 1999).
- [241] G. Némethy y H. A. Scheraga, *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. IV. The thermodynamic properties of liquid deuterium oxide*, J. Chem. Phys. **41**, 680 (1964).

- [242] H. Shirota, H. Pal, K. Tominaga y K. Yoshihara, *Deuterium isotope effects on the solvation dynamics of methanol: CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>OH, and CD<sub>3</sub>OD*, J. Phys. Chem. **100**, 14575 (1996).
- [243] B. L. Tomberli, P. A. Egelstaff, C. J. Benmore, V. Honkimaki y J. Neuefeind, *Direct measurement of structural quantum effects in liquid methanol*, en *IV Liquid Matter Conference*, Granada, España (1999).
- [244] J.-P. Perchard and M.-L. Josien, *Étude des spectres vibrationnels de douze espèces isotopiques d'éthanol monomères*, J. Chim. Phys. **65**, 1834 (1968); *Étude des spectres vibrationnels de douze espèces isotopiques d'éthanol autoassociés*, J. Chim. Phys. **65**, 1856 (1968).
- [245] K. Vollmayr, W. Kob y K. Binder, *How do the properties of a glass depend on the cooling rate? A computer simulation study of a Lennard-Jones system*, J. Chem. Phys. **105**, 4714 (1996).
- [246] K. Vollmayr, W. Kob y K. Binder, *Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study*, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996).
- [247] J. Horbach, W. Kob, K. Binder y C. A. Angell, *Finite size effects in simulations of glass dynamics*, Phys. Rev. E **54**, 5897 (1996).
- [248] J. R. Durig, W. E. Bucy, C. J. Wurrey y L. A. Carreira, *Raman spectra of gases. XVI. Torsional transitions in ethanol and ethanethiol*, J. Phys. Chem. **79**, 988 (1975).